

Fig.1

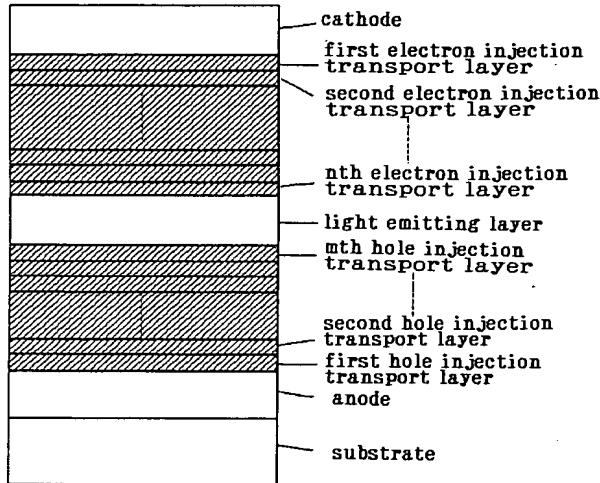
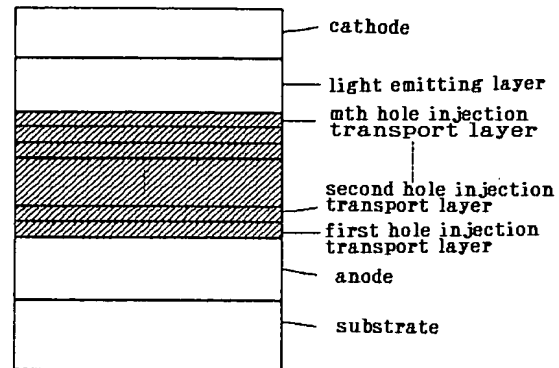
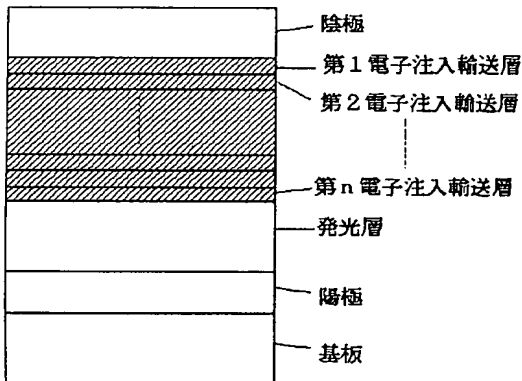


Fig.2



【図3】



【手続補正書】

【提出日】平成6年2月28日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】複数のキャリア注入層を有する有機薄膜EL素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極／ホール注入輸送層／発光層／電子注入輸送層／陰極から構成される有機薄膜EL素子において、ホール注入輸送層と電子注入輸送層の少なくとも

一方が2層以上の層からなり、

複数層の電子注入輸送層の各々の電子親和力の値  $E_{ae1}$ ,  $E_{ae2}$ ,  $\dots$ ,  $E_{aen}$  (ここで  $n$  は電子注入輸送層が  $n$  層から構成されていることを意味し、1, 2,  $\dots$ ,  $n$  は陰極側からの順番を意味する。) が陰極の仕事関数の値 ( $I_{pc}$ ) と下記式 (I) の関係を満足し、かつ複数層のホール注入輸送層の各々のイオン化ポテンシャルの値  $I_{ph1}$ ,  $I_{ph2}$ ,  $\dots$ ,  $I_{phm}$  (ここで  $m$  はホール注入輸送層が  $m$  層から構成されていることを意味し、1, 2,  $\dots$ ,  $m$  は陽極側からの順番を意味する。) が陽極の仕事関数の値 ( $I_{pa}$ ) と下記式 (II) の関係を満足することを特徴とする有機薄膜EL素子。

$$I_{pc} \geq E_{ae1} \geq E_{ae2} \geq \dots \geq E_{aen} \quad (I)$$

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-314594

(43)Date of publication of application : 08.11.1994

(51)Int.Cl.

H05B 33/22

(21)Application number : 05-344084

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 17.12.1993

(72)Inventor : ADACHI CHIHAYA

OTA MASABUMI

NAGAI KAZUKIYO

SAKON HIROTA

(30)Priority

Priority number : 04355786

Priority date : 18.12.1992

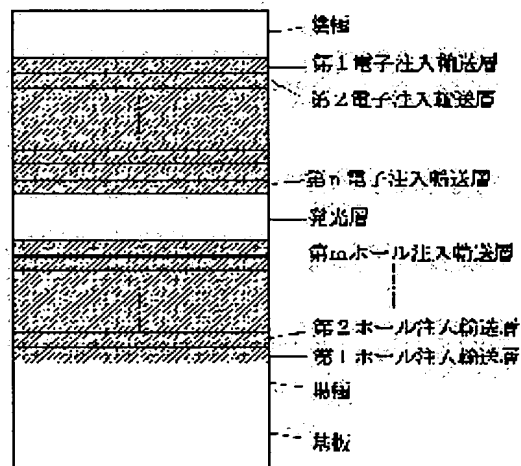
Priority country : JP

## (54) ORGANIC THIN FILM ELECTROLUMINESCENT ELEMENT HAVING PLURAL CARRIER INJECTION LAYER

(57)Abstract:

PURPOSE: To lower an element driving voltage and to enhance the durability of an element by inserting a plurality of carrier injection layers into the boundary face between an anode and a luminous layer and into the boundary face between a cathode and the luminous layer.

CONSTITUTION: An organic thin film electroluminescent element comprises an anode, a hole injection transport layer, a luminous layer, an electron injection transport layer and a cathode, and either or both of the hole injection transport layer and the electron injection transport layer are divided into plural layers. The ionization potential value of the hole injection transport layer is in a predetermined relationship to the work function value of the anode, and the value of electron affinity of the electron injection layer is in a predetermined relationship to the work function of the cathode. A hole injection barrier from the anode to the luminous layer and an electron injection barrier from the cathode to the luminous layer can be reduced significantly and thereby a driving voltage is lowered and the crystallization of the organic layers due to Joule heat is restrained so that durability of the element can be enhanced.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

18.12.2001

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision 2002-00840  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's 17.01.2002  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-314594

(43)公開日 平成6年(1994)11月8日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 5 B 33/22

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 41 頁)

(21)出願番号 特願平5-344084

(22)出願日 平成5年(1993)12月17日

(31)優先権主張番号 特願平4-355786

(32)優先日 平4(1992)12月18日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 安達 千波矢

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 太田 正文

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 永井 一清

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74)代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 複数のキャリア注入層を有する有機薄膜EL素子

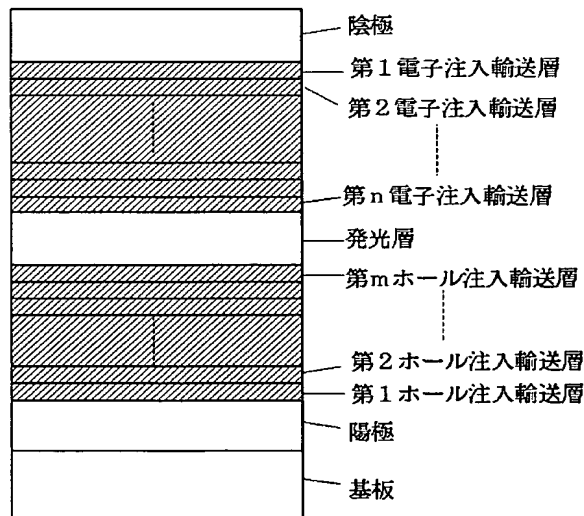
(57)【要約】

【目的】 耐久性の優れた有機薄膜EL素子を提供する。

【構成】 陽極/ホール注入輸送層/発光層/電子注入輸送層/陰極から構成される有機薄膜EL素子において、ホール注入輸送層と電子注入輸送層の少なくとも一方が2層以上の層からなり、複数層の電子注入輸送層の各々の電子親和力の値 $E_{ae1}$ ,  $E_{ae2}$ ,  $\dots$ ,  $E_{aen}$  (ここで $n$ は電子注入輸送層が $n$ 層から構成されていることを意味し、1, 2,  $\dots$ ,  $n$ は陰極側からの順番を意味する。)が陰極の仕事関数の値( $I_{pc}$ )と下記式(I)の関係を満足し、かつ複数層のホール注入輸送層の各々のイオン化ポテンシャルの値 $I_{ph1}$ ,  $I_{ph2}$ ,  $\dots$ ,  $I_{phm}$  (ここで $m$ はホール注入輸送層が $m$ 層から構成されていることを意味し、1, 2,  $\dots$ ,  $m$ は陽極側からの順番を意味する。)が陽極の仕事関数の値( $I_{pa}$ )と下記式(II)の関係を満足することを特徴とする有機薄膜EL素子。

$$I_{pc} \geq E_{ae1} \geq E_{ae2} \geq \dots \geq E_{aen} \quad (I)$$

$$I_{pa} \leq I_{ph1} \leq I_{ph2} \leq \dots \leq I_{phm} \quad (II)$$



【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極／ホール注入輸送層／発光層／電子注入輸送層／陰極から構成される有機薄膜EL素子において、ホール注入輸送層と電子注入輸送層の少なくとも一方が2層以上の層からなり、

複数層の電子注入輸送層の各々の電子親和力の値  $E_{ae1}, E_{ae2}, \dots, E_{aen}$  (ここで  $n$  は電子注入輸送層が  $n$  層から構成されていることを意味し、1, 2,  $\dots$ ,  $n$  は陰極側からの順番を意味する。) が陰極の仕事関数の値 ( $I_{pc}$ ) と下記式 (I) の関係を満足し、かつ複数層のホール注入輸送層の各々のイオン化ポテンシャルの値  $I_{ph1}, I_{ph2}, \dots, I_{phm}$  (ここで  $m$  はホール注入輸送層が  $m$  層から構成されていることを意味し、1, 2,  $\dots$ ,  $m$  は陽極側からの順番を意味する。) が陽極の仕事関数の値 ( $I_{pa}$ ) と下記式 (II) の関係を満足することを特徴とする有機薄膜EL素子。

$$I_{pc} \geq E_{ae1} \geq E_{ae2} \geq \dots \geq E_{aen} \quad (I)$$

$$I_{pa} \leq I_{ph1} \leq I_{ph2} \leq \dots \leq I_{phm} \quad (II)$$

【請求項2】 陽極／ホール注入輸送層／発光層／陰極から構成される有機薄膜EL素子において、ホール注入輸送層が少なくとも2層以上の層からなり、

複数層の電子注入輸送層の各々の電子親和力の値  $E_{ae1}, E_{ae2}, \dots, E_{aen}$  (ここで  $n$  は電子注入輸送層が  $n$  層から構成されていることを意味し、1, 2,  $\dots$ ,  $n$  は陰極側からの順番を意味する。) が陰極の仕事関数の値 ( $I_{pc}$ ) と下記式 (I) の関係を満足し、かつ複数層のホール注入輸送層の各々のイオン化ポテンシャルの値  $I_{ph1}, I_{ph2}, \dots, I_{phm}$  (ここで  $m$  はホール注入輸送層が  $m$  層から構成されていることを意味し、1, 2,  $\dots$ ,  $m$  は陽極側からの順番を意味する。) が陽極の仕事関数の値 ( $I_{pa}$ ) と下記式 (II) の関係を満足することを特徴とする有機薄膜EL素子。

$$I_{pc} \geq E_{ae1} \geq E_{ae2} \geq \dots \geq E_{aen} \quad (I)$$

$$I_{pa} \leq I_{ph1} \leq I_{ph2} \leq \dots \leq I_{phm} \quad (II)$$

【請求項3】 複数層の電子注入輸送層の各々の電子親和力の値  $E_{ae1}, E_{ae2}, \dots, E_{aen}$  (ここで  $n$  は電子注入輸送層が  $n$  層から構成されていることを意味し、1, 2,  $\dots$ ,  $n$  は陰極側からの順番を意味する。) が陰極の仕事関数の値 ( $I_{pc}$ ) と下記式 (I) の関係を満足し、

かつ複数層のホール注入輸送層の各々のイオン化ポテンシャルの値  $I_{ph1}, I_{ph2}, \dots, I_{phm}$  (ここで  $m$  はホール注入輸送層が  $m$  層から構成されていることを意味し、1, 2,  $\dots$ ,  $m$  は陽極側からの順番を意味する。) が陽極の仕事関数の値 ( $I_{pa}$ ) と下記式 (II) の関係を満足することを特徴とする有機薄膜EL素子。

$$I_{pc} \geq E_{ae1} \geq E_{ae2} \geq \dots \geq E_{aen} \quad (I)$$

$$I_{pa} \leq I_{ph1} \leq I_{ph2} \leq \dots \leq I_{phm} \quad (II)$$

【請求項4】 1層もしくは、複数の層から形成されるホール注入輸送層及び／又は電子注入輸送層の各層の厚

みが1000Å以下であることを特徴とする請求項1, 2又は3記載の有機薄膜EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、発光性有機化合物からなる発光層を有し、電界印加により発光層に注入された荷電キャリアー（電子とホール）の再結合により電気エネルギーを直接光エネルギーに変換できる有機薄膜EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、情報機器の多様化及び省スペース化に伴い、CRTよりも低消費電力で空間占有面積の少ない平面表示素子へのニーズが高まっている。このような平面表示素子としては液晶、プラズマディスプレイなどがあるが、特に最近では自己発光型で表示が鮮明な、また直流低電圧駆動が可能な有機薄膜EL素子への期待が高まっている。

【0003】有機薄膜EL素子の素子構造としてはこれまでKodakのC.W.Tangらによって提案された2層構造

(陽極と陰極の間に、ホール輸送層と電子輸送性発光層が形成された構造 (SH-A構造) (特開昭59-194393号, Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987))、九州大学のグループによって提案された陽極と陰極の間にホール輸送性発光層と電子輸送層とが形成された構造 (SH-B) (USP No. 5,085,947、特開平2-25092号, Appl. Phys. Lett. 55, 1489 (1989))、或は3層構造 (陽極と陰極との間にホール輸送層と発光層と電子輸送層とが形成された構造 (DH構造) (Appl. Phys. Lett. 57, 531 (1990)) がある。これらの3種類の素子構造を用いることで、初期的には1000cd/m<sup>2</sup>以上の青色から赤色に渡る高輝度なEL発光が得られている。

【0004】C.W.Tangらによって提案されたSH-A構造の素子は、ホール輸送層にトリフェニルジアミン誘導体、発光層にトリス (8-キノリノール) アルミニウムを用いることで優れた耐久性を示すことが報告されているが、この素子構造の場合ホールブロック能を有する電子輸送層を有しないため、長時間連続駆動を行なった場合に微妙な注入バランスが崩れ発光サイト (キャリアー再結合サイト) が広がり、そのため本質的に劣化が生じるといった問題点を抱えている。SH-B構造の場合も、電子ブロック能を有するホール輸送層が存在しないために、SH-A構造の場合と同様な発光サイトの拡大、更に重大な問題として特に電子輸送層の結晶化が連続駆動により発生し、素子の劣化が生じるといった問題点がある。DH構造においては、ホール輸送層と電子輸送層により発光サイトが制限されているために発光サイトの拡大は発生せず本質的に経時の劣化は生じないはずであるが、現在のところ、電子輸送層の結晶化が引き起こすさまざまな要因 (空間電荷の形成等) により、素子の耐久性に大きな問題を抱えている。

【0005】耐久性向上の1つの試みとして、C.W.TangらはSH-A構造にホール注入層を挿入した3層構造により（特開昭63-295695号）、陽極からホール輸送層および発光層へのホール注入障壁を低下させることで耐久性の向上が可能であることを報告している。この様に素子の耐久性向上のためには、ホールおよび電子注入過程に対する詳細な材料設計が必要であることが判ってきた。ホール注入過程に対する検討は前述のように若干開始されてきたが、構成材料の電子的な設計指針は未だ十分に明確にはなっていない。一方、電子注入過程に関

してはこれまで詳細な検討はまったくなされていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、陽極と発光層の界面および陰極と発光層の界面の何れかもしくは両方に複数層のキャリア注入層を挿入することにより、素子駆動電圧を低下させると共に特に耐久性に優れた有機薄膜EL素子を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、陽極／ホール注入輸送層／発光層／電子注入輸送層／陰極から構成される有機薄膜EL素子において、ホール注入輸送層と電子注入輸送層の少なくとも一方が2層以上の層からなり、複数層の電子注入輸送層の各々の電子親和力の値 $E_{ae1}$ 、 $E_{ae2}$ 、 $\dots$ 、 $E_{aen}$ （ここで $n$ は電子注入輸送層が $n$ 層から構成されていることを意味し、1、2、 $\dots$ 、 $n$ は陰極側からの順番を意味する。）が陰極の仕事関数の値（ $I_{pc}$ ）と下記式（I）の関係を満足し、かつ複数層のホール注入輸送層の各々のイオン化ポテンシャルの値 $I_{ph1}$ 、 $I_{ph2}$ 、 $\dots$ 、 $I_{phm}$ （ここで $m$ はホール注入輸送層が $m$ 層から構成されていることを意味し、1、2、 $\dots$ 、 $m$ は陽極側からの順番を意味する。）が陽極の仕事関数の値（ $I_{pa}$ ）と下記式（II）の関係を満足することを特徴とする有機薄膜EL素子が提供され、

$$I_{pc} \geq E_{ae1} \geq E_{ae2} \geq \dots \geq E_{aen} \quad (I)$$

$$I_{pa} \leq I_{ph1} \leq I_{ph2} \leq \dots \leq I_{phm} \quad (II)$$

また、陽極／ホール注入輸送層／発光層／陰極から構成される有機薄膜EL素子において、ホール注入輸送層が少なくとも2層以上の層からなり、複数層の電子注入輸送層の各々の電子親和力の値 $E_{ae1}$ 、 $E_{ae2}$ 、 $\dots$ 、 $E_{aen}$ （ここで $n$ は電子注入輸送層が $n$ 層から構成されていることを意味し、1、2、 $\dots$ 、 $n$ は陰極側からの順番を意味する。）が陰極の仕事関数の値（ $I_{pc}$ ）と下記式（I）の関係を満足し、かつ複数層のホール注入輸送層の各々のイオン化ポテンシャルの値 $I_{ph1}$ 、 $I_{ph2}$ 、 $\dots$ 、 $I_{phm}$ （ここで $m$ はホール注入輸送層が $m$ 層から構成されていることを意味し、1、2、 $\dots$ 、 $m$ は陽極側からの順番を意味する。）が陽極の仕事関数の値（ $I_{pa}$ ）と下記式（II）の関係を満足することを特徴とする有機薄膜EL素子が提供され、

$$I_{pc} \geq E_{ae1} \geq E_{ae2} \geq \dots \geq E_{aen} \quad (I)$$

$$I_{pa} \leq I_{ph1} \leq I_{ph2} \leq \dots \leq I_{phm} \quad (II)$$

更に、複数層の電子注入輸送層の各々の電子親和力の値 $E_{ae1}$ 、 $E_{ae2}$ 、 $\dots$ 、 $E_{aen}$ （ここで $n$ は電子注入輸送層が $n$ 層から構成されていることを意味し、1、2、 $\dots$ 、 $n$ は陰極側からの順番を意味する。）が陰極の仕事関数の値（ $I_{pc}$ ）と下記式（I）の関係を満足し、かつ複数層のホール注入輸送層の各々のイオン化ポテンシャルの値 $I_{ph1}$ 、 $I_{ph2}$ 、 $\dots$ 、 $I_{phm}$ （ここで $m$ はホール注入輸送層が $m$ 層から構成されていることを意味し、1、2、 $\dots$ 、 $m$ は陽極側からの順番を意味する。）が陽極の仕事関数の値（ $I_{pa}$ ）と下記式（II）の関係を満足することを特徴とする有機薄膜EL素子が提供され、

$$I_{pc} \geq E_{ae1} \geq E_{ae2} \geq \dots \geq E_{aen} \quad (I)$$

$$I_{pa} \leq I_{ph1} \leq I_{ph2} \leq \dots \leq I_{phm} \quad (II)$$

更には、1層もしくは、複数の層から形成されるホール注入輸送層及び／又は電子注入輸送層の各層の厚みが1000Å以下であることを特徴とする上部の有機薄膜EL素子が提供される。

【0008】本発明者等は、ホール注入過程及び電子注入過程に関して鋭意検討を重ねた結果、陽極と発光層の界面および陰極と発光層の界面の何れかもしくは両方に複数層のキャリア注入層を挿入することにより、耐久性に優れた有機薄膜EL素子が達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。従来のEL素子の場合、陽極から発光層へのホール注入障壁および陰極から発光層への電子注入障壁が大きく、ジュール熱による有機層の結晶化を引き起こし、耐久性に問題があった。特に電子注入過程に関しては、従来の電子輸送層を1層挿入したものでは電子注入障壁が大きく問題があった。本発明では、複数のキャリア注入輸送層、即ち複数のホール注入輸送層（陽極から発光層へホールを注入輸送する層）及び／又は複数の電子注入輸送層（陰極から発光層へ電子を注入輸送する層）を挿入することによりキャリア注入障壁を著しく低下することができ、駆動電圧の低下および耐久性の向上を図ることが可能になる。さらには、耐久性向上のためには、各キャリア注入輸送層、即ち複数層の電子注入輸送層及び複数層のホール注入輸送層が前記式（I）及び式（II）で示される電子的状態を満足することがより望ましい。

【0009】以下に多層EL素子を構成する好ましい材料について記す。発光層材料としては、固体において強い蛍光を有し500Å以下の薄膜において緻密な膜を形成する物質が好ましい。これまで有機EL素子の発光層に用いられてきた従来公知の材料はすべて本発明のEL素子に適用することができる。金属キレート化オキシノイド化合物（8-ヒドロキシキノリン金属錯体）（特開昭59-194393号、特開昭63-295695号）、1,4-ジフェニルブタジエンおよびテトラフェニルブタジエンのようなブタジエン誘導体、クマリン誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘

5

導体、オキサゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、スチリルアミン誘導体、ビススチリルベンゼン誘導体（特開平2-247277号）、トリススチリルベンゼン誘導体（特開平3-296595号）、ビススチリルアントラセン誘導体（特開平3-163186号）、ペリノン誘導体、アミノピレン誘導体等（USP5,151,\*

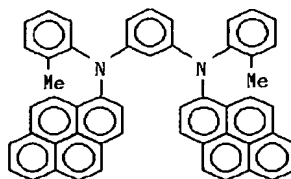
6

\*629記載及びUSP5,150,006記載のビス型金属キレート化オキシノイド化合物は優れた発光層材料である。以下表1に有用な発光層材料の具体例について示す。

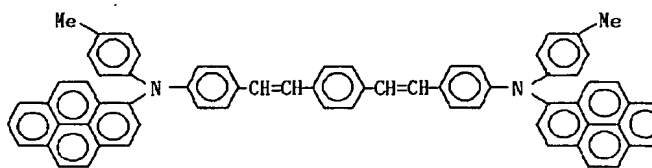
【0010】

【表1-(1)】

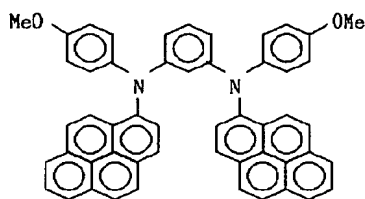
EML 1



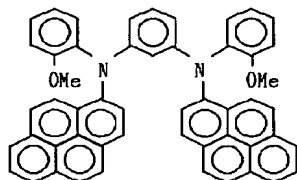
EML 2



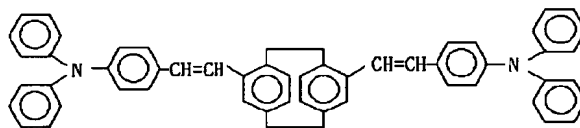
EML 3



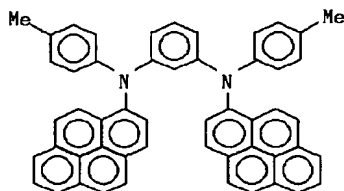
EML 4



EML 5



EML 6



【0011】

【表1-(2)】

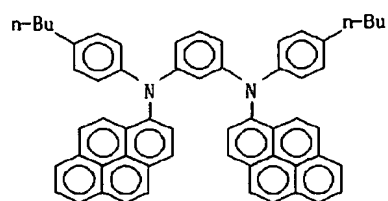
(5)

特開平6-314594

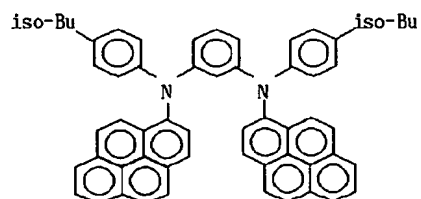
7

8

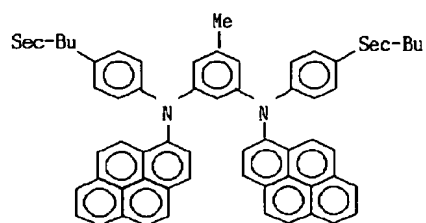
EML 7



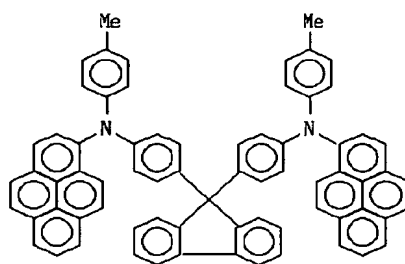
EML 8



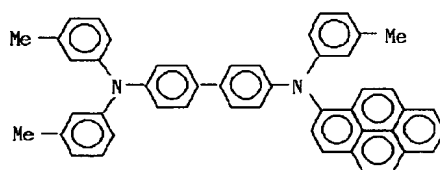
EML 9



EML 10



EML 11

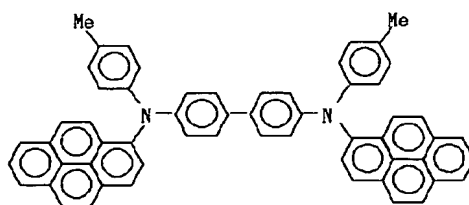


【0012】

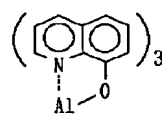
【表1-(3)】



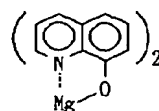
EML12



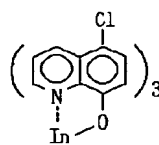
EML13



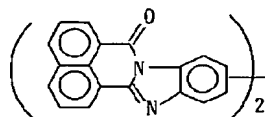
EML14



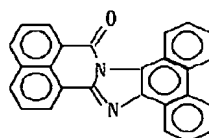
EML15



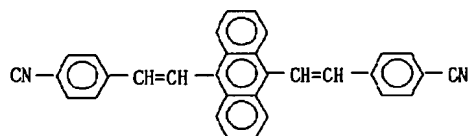
EML16



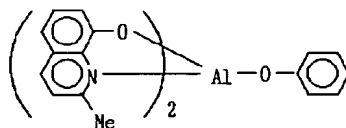
EML17



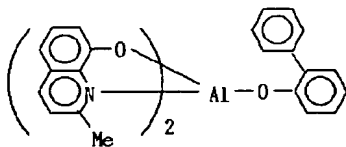
EML18



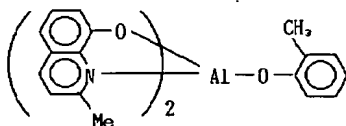
EML19



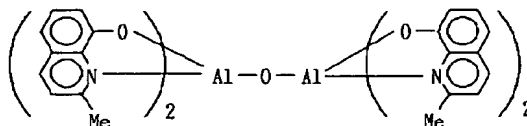
EML20



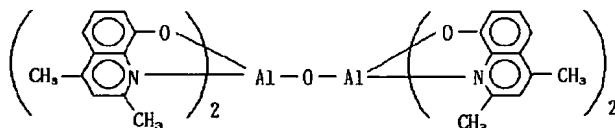
EML21



EML22



EML23



【0014】ホール注入輸送層材料としては、これまでホール輸送層材料として従来公知の材料をすべて利用することができ、好ましくは、少なくとも2つの芳香族3級アミンを含み、好ましくは、芳香族3級アミンがモノアールアミン、ジアールアミン、トリアールアミンである。代表的な有用な芳香族3級アミンとして、USP No. 4, 175, 960、USP No. 4, 539, 507、特開昭63-264692号、特開平4-308688号によって開示されている化合物

を利用することができる。また、USP No. 4, 720, 432に開示されているポリフィリン誘導体（フタロシニン類）も有用な化合物である。以下表2に有用なホール注入輸送層材料の具体例を示す。また、ホール注入輸送層を複数の層から構成する場合、前記式(I)を満足する積層順が耐久性向上に好ましい。

【0015】

【表2-(1)】

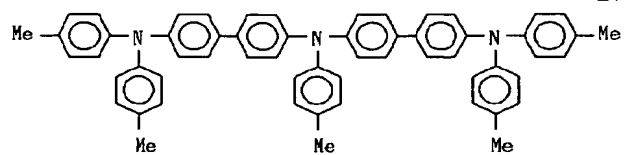
(8)

特開平6-314594

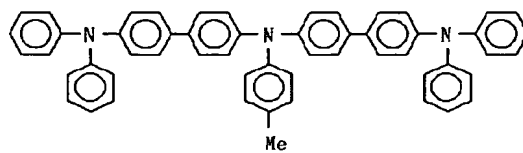
13

14

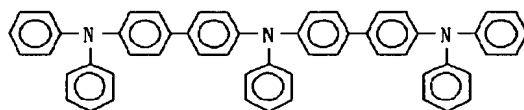
HTL 1



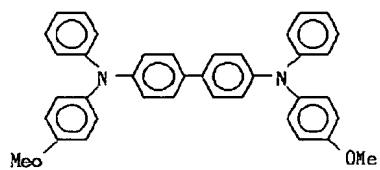
HTL 2



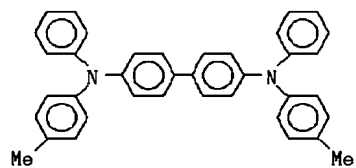
HTL 3



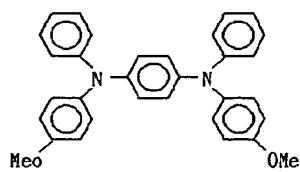
HTL 4



HTL 5



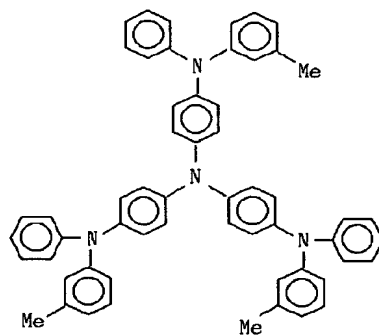
HTL 6



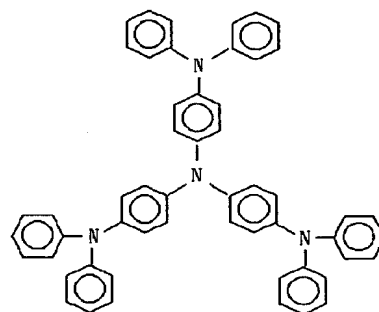
【0016】

【表2-(2)】

HTL 7



HTL 8



- HTL 9 鉄フタロシアニン  
 HTL 10 塩化インジウムフタロシアニン  
 HTL 11 塩化バナジウムフタロシアニン  
 HTL 12 マグネシウムフタロシアニン  
 HTL 13 ニッケルフタロシアニン  
 HTL 14 亜鉛フタロシアニン  
 HTL 15 フリーメタルナフタロシアニン  
 HTL 16 銅ナフタロシアニン  
 HTL 17 鉄ナフタロシアニン  
 HTL 18 銅フタロシアニン  
 HTL 19 フリーメタルフタロシアニン  
 HTL 20 チタニウムフタロシアニン

【0017】電子注入輸送層材料としては、これまで電子輸送層材料として使用されてきた従来公知の材料をすべて利用することができる。1つの好ましい電子注入輸送材料は、電子輸送能の発現ユニットであるオキサジアゾール環を少なくとも1つ以上含む化合物である。さらに、耐久性を向上させるには、オキサジアゾール環を2個以上含む化合物が好ましい。代表的な有用なオキサジアゾール化合物は、Appl. Phys. Lett 55, 1489 (1989)および日本化学会誌1540 (1991)に開示されている。以下表3

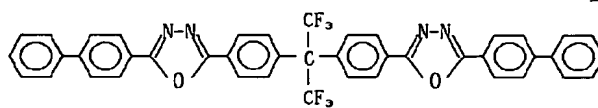
【0018】

【表3-(1)】

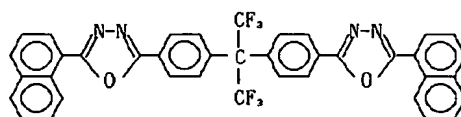
17

18

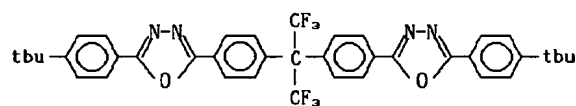
ETL1



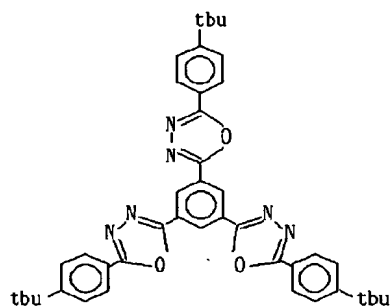
ETL2



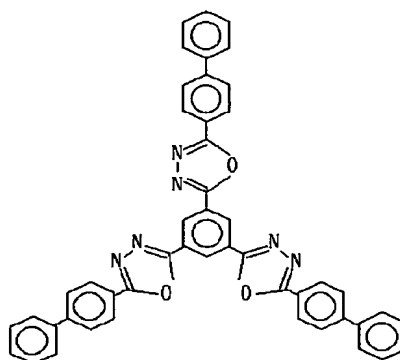
ETL3



ETL4



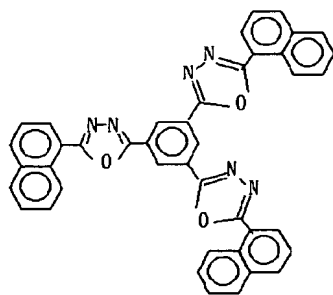
ETL5



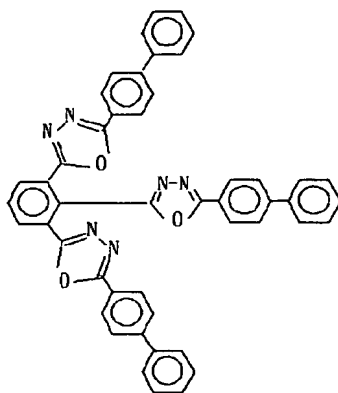
19

20

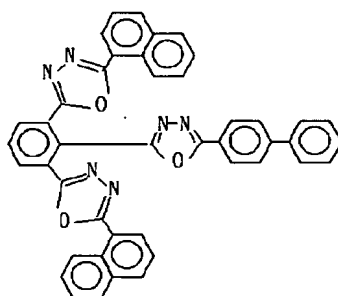
ETL6



ETL7



ETL8



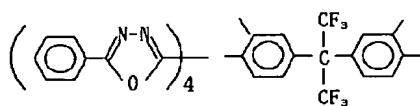
【0020】

【表3-(3)】

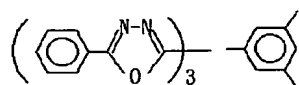
21

22

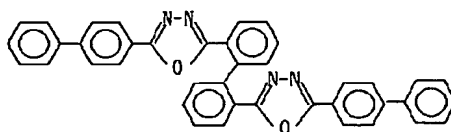
ETL9



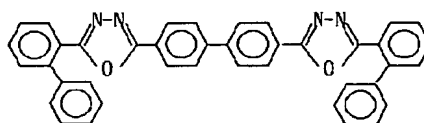
ETL10



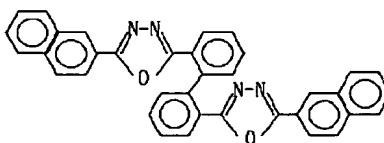
ETL11



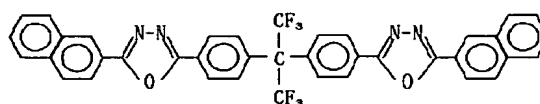
ETL12



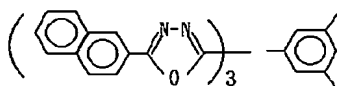
ETL13



ETL14



ETL15



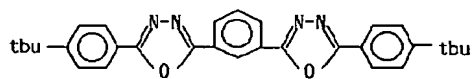
【0021】

【表3-(4)】

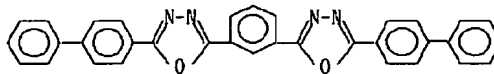
23

24

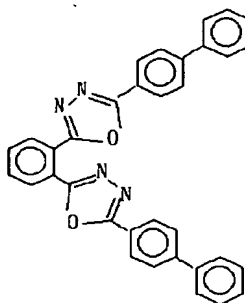
ETL16



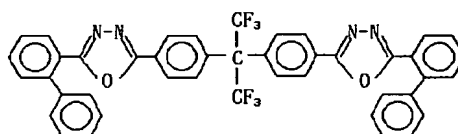
ETL17



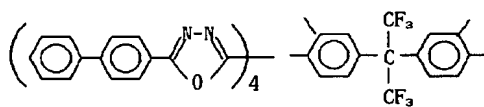
ETL18



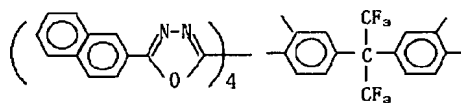
ETL19



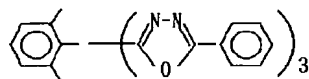
ETL20



ETL21



ETL22



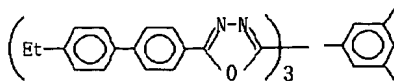
【0022】

【表3-(5)】



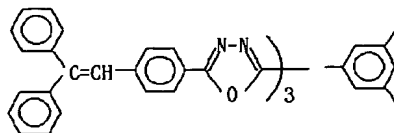
25

ETL23

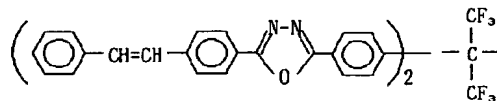


26

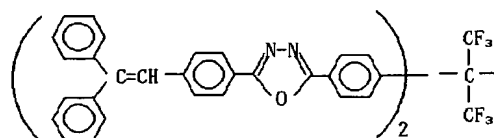
ETL24



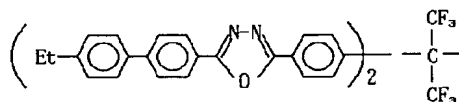
ETL25



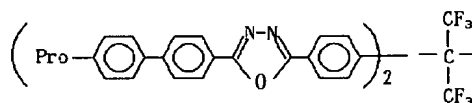
ETL26



ETL27



ETL28

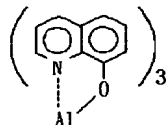


【0023】さらに、本発明の積層EL素子の電子注入輸送層に使用するために特に好ましい有機物質は8-ヒドロキシキノリンのキレートを含めた金属キレート化オキシノイド化合物である。具体例として以下表4のものを挙げる事ができる。

【0024】

【表4-(1)】

ETL29 アルミニウムトリスオキシシン



ETL30 マグネシウムビスオキシシン

ETL31 ビス(ベンゾ-8-キノリノール)亜鉛

30 ETL32 ビス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウムオキサイド

ETL33 インジウムトリスオキシシン

ETL34 アルミニウムトリス(5-メチルオキシシン)

ETL35 リチウムオキシシン

ETL36 ガリウムトリスオキシシン

ETL37 カルシウムビス(5-クロロオキシシン)

ETL38 ポリ(亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリノール)メタン)

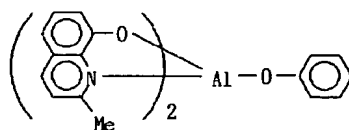
40 ETL39 ジリチウムエビンドリジオン

【0025】

【表4-(2)】

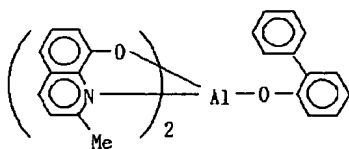
27

ETL40

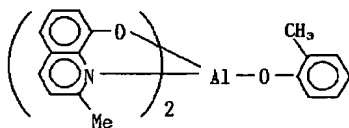


28

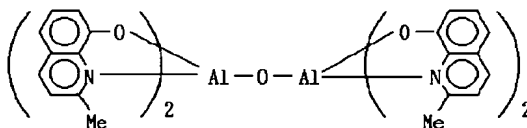
ETL41



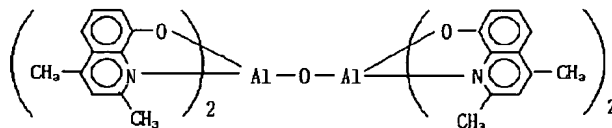
ETL42



ETL43



ETL44



【0026】また、USP5,151,629及びUSP5,150,006記載のビス型金属キレート化オキシノイド化合物も電子注入輸送層材料として好ましい。さらに、他の好ましい電子注入輸送層材料としては、1,4ジフェニルブタジエンおよびテトラフェニルブタジエンのようなブタジエン誘導体、クマリン誘導体、ビススチリルベンゼン誘導体、ビススチリルアントラセン

誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、ナフタルイミド誘導体、ペリレンテトラカルボンジイミド誘導体、キナクリドン誘導体等を挙げることができる。以下表5に具体的化合物を挙げる。

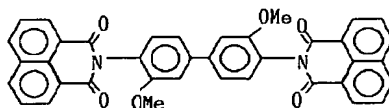
【0027】

【表5】

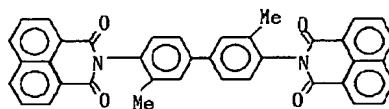
29

30

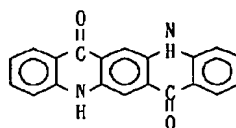
ETL45



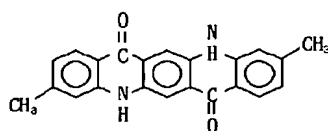
ETL46



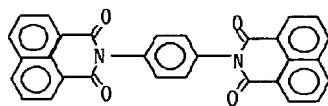
ETL47



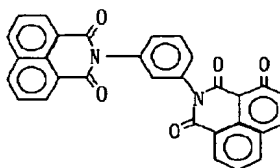
ETL48



ETL49



ETL50



【0028】以上に有用な電子注入輸送材料の具体例を示してきたが、電子注入輸送層を複数の層から構成する場合、前記式(1)を満足する積層順が耐久性向上の観点から好ましい。

【0029】本発明における有機薄膜EL素子は、以上で説明した有機化合物を真空蒸着法、溶液塗布法等により、有機化合物層全体で0.5μmより薄い厚み、好ましくは1000Å以下、さらに好ましくは、各有機層を100Å～1000Åの厚みに薄膜化することにより有機化合物多層を形成し、陽極及び陰極で挟持することにより構成される。また、構成有機化合物が著しく薄膜形成能に富む場合、100Å以下の膜厚において層を形成することも可能である。また、本発明の有機薄膜EL素

子は、各隣接する有機層間および電極と有機層間が明確な界面を持たず、混合した混合領域を形成した構造のものであってもよい。

【0030】以下、図面に沿って本発明をさらに詳細に説明する。図1は、陽極/ホール注入輸送層/発光層/電子注入輸送層/陰極を順次設けたものである。(但、ホール注入輸送層と電子注入輸送層の両層が少なくとも2層以上の層からなる。)

図2は、陽極/ホール注入輸送層/発光層/陰極を順次設けたものである。(但、ホール注入輸送層が少なくとも2層以上の層からなる。)

図3は、陽極/発光層/電子注入輸送層/陰極を順次設けたものである。(但、電子注入輸送層が少なくとも2

40

50

層以上の層からなる。)

【0031】本発明の有機薄膜EL素子はEL素子に電氣的に電圧を印加し発光させるものであるが、わずかなピンホールによって短絡をおこし、素子として機能しなくなる場合もあるので、有機層の形成には薄膜形成性に優れた化合物を併用することが望ましい。さらにこのような薄膜形成性に優れた化合物とポリマー結合剤を組み合わせて発光層を形成することもできる。この場合に使用できるポリマー結合剤としては、ポリスチレン、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド等が挙げることができる。

【0032】陽極材料としては、ニッケル、金、白金、パラジウムやこれらの合金あるいは酸化スズ(SnO<sub>2</sub>)、酸化スズ-インジウム(ITO)、ヨウ化銅などの仕事関数の大きな金属やそれらの合金、化合物、更にはポリ(3-メチルチオフェン)、ポリピロール、ポリアリーレンビニレン等の導電性ポリマーなどを用いることができる。一方、陰極材料としては、仕事関数の小さな銀、スズ、鉛、マグネシウム、マンガン、アルミニウム、或はこれらの合金が用いられる。陽極および陰極として用いる材料のうち少なくとも一方は、素子の発光波長領域において十分透明であることが望ましい。具体的には80%以上の光透過率を有することが望ましい。

【0033】本発明においては、透明陽極を透明基板上に形成し、図1~図3のような構成とすることが望ましいが、場合によっては、その逆構成をとっても良い。また、透明基板としては、ガラス、プラスチックフィルム等が使用できる。また、本発明においては、このように\*

$$I_{pc}(3.50\text{ eV}) > E_{ae1}(3.0\text{ eV}) > E_{ae2}(2.14\text{ eV}) \quad (\text{III})$$

【0036】比較例1(電子注入輸送層が単層から形成される場合)

第1電子注入輸送層ETL29を省略した以外、実施例1と同様にEL素子を作成した。ただし、第2電子注入輸送層の膜厚を500Åとした。この場合、電圧印加直後、30mA/cm<sup>2</sup>の定電流下で520cd/m<sup>2</sup>の発光輝度、駆動電圧10Vが観測された。ところが、1時間経過後では270cd/m<sup>2</sup>、10時間経過後では発光輝度43cd/m<sup>2</sup>と第2電子注入輸送層を省略した場合、耐久性が著しく劣っていた。また、初期駆動電圧も実施例1に比べ1.1V高い値を示した。このことから、複数の電子注入輸送層が存在する場合、耐久性の向上及び駆動電圧の低下に効果があることがわかる。

【0037】実施例2(ホール注入輸送層及び電子注入輸送層がそれぞれ2層から形成される場合)

第1ホール注入輸送層として膜厚250Åの銅フタロシアン(CuPc)を陽極と、第2ホール注入輸送層(HTL1)の界面に挿入した以外は実施例1と同様にEL素子を作成した。ただし、第2ホール

\*して得られたEL素子の安定性の向上、特に大気中の水分に対する保護のために、別に保護層を設けたり、素子全体をセル中にいれ、シリコンオイル等を封入するようにしてもよい。

【0034】

【実施例】以下実施例に基づいて、本発明をより具体的に説明する。

【0035】実施例1(電子注入輸送層が2層から形成される場合)

ITO(インジウム錫酸化物:シート抵抗20Ω/□)基板を順次、中性洗剤、アセトン、イソプロピルアルコールで超音波洗浄した。そして煮沸したイソプロピルアルコールにITO基板を5分間浸漬し、加熱乾燥した。ホール注入輸送層材料HTL1を10<sup>-6</sup>torrの真空中でアルミナるつぼを加熱することにより400Å蒸着した。次に、発光層材料EML1を150Å蒸着した。次に、第2電子注入輸送層ETL1を200Å、さらに第1電子注入輸送層ETL29を300Å蒸着し、最後に10:1の原子比のMgAg電極を2000Å蒸着した。このようにして作成したEL素子は電圧印加直後、30mA/cm<sup>2</sup>の電流密度において駆動電圧8.9V、発光輝度620cd/m<sup>2</sup>を示した。その後、60分経過後、668cd/m<sup>2</sup>、10時間経過後でも430cd/m<sup>2</sup>の高輝度を維持した。発光スペクトルは475nmを中心とした青色発光であった。このとき、第2電子注入輸送層の電子親和力は2.14eV、第1電子注入輸送層の電子親和力は3.0eV、陰極の仕事関数は3.50eVであり、請求項1記載の関係式を満足する。

注入輸送層の膜厚を200Åとした。この場合、電圧印加直後、定電流下において、発光輝度492cd/m<sup>2</sup>、駆動電圧5.3Vが観測され、10時間経過後においても260cd/m<sup>2</sup>の高輝度が観測され、耐久性に富むEL素子であった。このことより、ホール注入輸送層と電子注入輸送層を複数層から形成することにより、著しく駆動電圧を低下させることが可能となることがわかる。この構成において、陽極であるITO電極のイオン化ポテンシャルはI<sub>pa</sub>=4.53eV、第1ホール注入輸送層のイオン化ポテンシャルはI<sub>ph1</sub>=4.97eV、第2ホール注入輸送層のイオン化ポテンシャルはI<sub>ph2</sub>=5.08eVであり、請求項1記載の関係式を満足する。

$$I_{pa}(4.53\text{ eV}) < I_{ph1}(4.97\text{ eV}) < I_{ph2}(5.08\text{ eV}) \quad (\text{III})$$

【0038】実施例3(第1電子注入輸送層にキナクリドンを用いた場合)

ホール注入輸送層にトリフェニルアミン誘導体HTL2、第1電子注入輸送層にキナクリドン誘導体ETL4

7を用いた以外は実施例1と同様にEL素子を作成した。この場合、電圧印加直後、 $30\text{ mA/cm}^2$ の定電流下で、 $250\text{ cd/m}^2$ の発光輝度、駆動電圧11Vが観測され、10時間経過後においても $100\text{ cd/m}^2$

$$I_{pc}(3.50\text{ eV}) > E_{ae1}(2.60\text{ eV}) > E_{ae2}(2.14\text{ eV}) \quad (\text{V})$$

【0039】実施例4（第1電子注入輸送層にナフタルイミド誘導体を用いた場合）

ホール注入輸送層にトリフェニルアミン誘導体HTL3、第1電子注入輸送層にナフタルイミド誘導体ETL45を用いた以外は実施例1と同様にEL素子を作成した。この場合、電圧印加直後、 $30\text{ mA/cm}^2$ の定電

$$I_{pc}(3.50\text{ eV}) > E_{ae1}(2.70\text{ eV}) > E_{ae2}(2.14\text{ eV}) \quad (\text{VI})$$

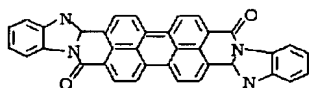
【0040】比較例2

実施例1と同様にEL素子を作成した。ただし、第1電子注入輸送層に下記ペリレン誘導体(PV)を用いた。この場合、印加電圧20Vにおいても微弱なEL発光しか観測されず、極めて発光効率の悪い素子であった。★

$$I_{pc}(3.50\text{ eV}) > E_{ae1}(4.30\text{ eV}) > E_{ae2}(2.14\text{ eV}) \quad (\text{V})$$

であり、請求項1記載の関係式を満足せず、(I)の関係式を満足する陰極と電子注入輸送層の電子的性質の関係が耐久性の向上に重要であることを示している。

【化26】



PV

☆

実施例	HTL	EML	ETL		0時間 ( $\text{cd/m}^2$ )	1時間 ( $\text{cd/m}^2$ )	10時間 ( $\text{cd/m}^2$ )
			第2層	第1層			
5	HTL3	EML1	ETL1	ETL29	530	730	440
6	HTL1	EML2	ETL1	ETL29	650	570	440
7	HTL3	EML3	ETL1	ETL29	740	625	470
8	HTL3	EML4	ETL1	ETL29	400	480	390

これらの素子は、実施例1と同様に陰極と第1及び第2電子注入輸送層との間に請求項1記載の関係式を満足する。

【0043】実施例9（パルス駆動）

実施例1と同様にEL素子を作成した。ただし、有機層の膜厚を以下のように設定した。

第1ホール注入輸送層 HTL1 400Å

発光層 EML1 150Å

第2電子注入輸送層 ETL6 200Å

第1電子注入輸送層 ETL29 300Å

このようにして作成したEL素子をピーク電流値 $30\text{ mA/cm}^2$ 、周波数 $100\text{ Hz}$ の矩形波で駆動したとこ

＊<sup>2</sup>の発光輝度が観測された。キナクリドン化合物の電子親和力は $2.60\text{ eV}$ と見積もられ、請求項1記載の関係式を満足する。

※流下で、 $328\text{ cd/m}^2$ の発光輝度、駆動電圧9Vが観測された。1時間経過後においては $528\text{ cd/m}^2$ の発光輝度が観測され、10時間経過後でも $100\text{ cd/m}^2$ 以上の発光輝度が観測された。このナフタルイミド化合物の電子親和力は $2.70\text{ eV}$ と見積もられ、請求項1記載の関係式を満足する。

★た、この素子を $30\text{ mA/cm}^2$ の定電流下で耐久試験を行なったところ、1時間以内に輝度が半減してしまい、極めて耐久性に劣る素子であった。この場合、第1、第2電子注入輸送層の電子親和力と陰極の仕事関数の関係は

$$I_{pc}(3.50\text{ eV}) > E_{ae1}(4.30\text{ eV}) > E_{ae2}(2.14\text{ eV}) \quad (\text{V})$$

☆【0041】実施例5～8

実施例1と同様にEL素子を作成した。以下の表7に層構成材料及び耐久特性について示す。

【0042】

【表7】

ろ、初期輝度 $85\text{ cd/m}^2$ 、駆動電圧 $6.2\text{ V}$ を示した。その後、201時間経過後においても $97\text{ cd/m}^2$ の発光輝度（駆動電圧 $8.6\text{ V}$ ）を維持しており、極めて耐久性に富むEL素子であった。

【0044】実施例10

実施例2と同様にEL素子を作成した。ただし、第2電子注入輸送層にETL6を用いた。この場合、電圧印加直後、 $30\text{ mA/cm}^2$ の定電流下において発光輝度 $60\text{ cd/m}^2$ 、駆動電圧 $6.2\text{ V}$ を示し、170時間経過後においても初期輝度を維持しており、極めて耐久性に富む結果が得られた。この場合もETL20層の電子親和力は $2.5\text{ eV}$ と見積もられ、請求項1記載の関係

式を満足する。

$$I_{pc}(3.50\text{ eV}) > E_{ae1}(2.50\text{ eV}) > E_{ae2}(2.14\text{ eV}) \quad (\text{VIII})$$

【0045】実施例11（電子注入輸送層が3層から形成される場合）

ITO（インジウム錫酸化物：シート抵抗 $20\ \Omega/\square$ ）基板を順次、中性洗剤、アセトン、イソプロピルアルコールで超音波洗浄した。そして、煮沸したイソプロピルアルコールにITO基板を5分間浸漬し、加熱乾燥した。ホール注入輸送層材料HTL1を $10^{-6}\text{ torr}$ の真空中でアルミナるつぼを加熱することにより $400\ \text{\AA}$ 蒸着した。次に発光層材料EML1を $150\ \text{\AA}$ 蒸着した。次に、第3電子注入輸送層ETL1を $150\ \text{\AA}$ 、第2電子注入輸送層ETL6を $150\ \text{\AA}$ 、さらに第1電子注入輸送層ETL29を $250\ \text{\AA}$ 蒸着し、最後に10：1の原子比のMgAg電極を $2000\ \text{\AA}$ 蒸着した。このようにして作成したEL素子は電圧印加直後、 $30\text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流密度において、駆動電圧 $7.6\text{ V}$ 、発光輝度 $510\text{ cd}/\text{m}^2$ 、を示した。その後、60分経過後 $610\text{ cd}/\text{m}^2$ 、10時間経過後でも $420\text{ cd}/\text{m}^2$ の高輝度を維持した。このとき、第3電子注入輸送層の電子親和力は $2.14\text{ eV}$ 、第2電子注入輸送層の電子親和力は $2.50\text{ eV}$ 、第1電子注入輸送層の電子親和力は $3.0\text{ eV}$ 、陰極の仕事関数は $3.50\text{ eV}$ であり、請求項1記載の関係式を満足する。 $I_{pc}(3.50\text{ eV}) > E_{ae1}(3.0\text{ eV}) > E_{ae2}(2.50\text{ eV}) > E_{ae3}(2.14\text{ eV})$  (IX)

【0046】実施例12

第1ホール注入輸送層として銅フタロシアニン（CuPc） $I_{pc}(3.50\text{ eV}) > E_{ae1}(3.0\text{ eV}) > E_{ae2}(2.14\text{ eV})$  (X)

また、第1ホール注入輸送層のイオン化ポテンシャルは $4.97\text{ eV}$ 、第2ホール注入輸送層のイオン化ポテンシャルは $5.08\text{ eV}$ 、第3ホール注入輸送層のイオン※

$$I_{pa}(4.53\text{ eV}) < I_{ph1}(4.97\text{ eV}) < I_{ph2}(5.08\text{ eV}) < I_{ph3}(5.32\text{ eV}) \quad (\text{XI})$$

【0048】比較例3

実施例13と同様にEL素子の作成を行った。ただし、第1電子注入輸送層にETL1（ $200\ \text{\AA}$ ）を第2電子注入輸送層にETL29（ $300\ \text{\AA}$ ）を用い、積層順を変えた。このようにして作成したEL素子は電圧印加直後、 $30\text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流密度において、駆動電圧 $8.4\text{ V}$ 、発光輝度 $517\text{ cd}/\text{m}^2$ 、を示したが、10時間経過後も $100\text{ cd}/\text{m}^2$ 以下の発光輝度しか得

$$I_{pc}(3.50\text{ eV}) > E_{ae1}(2.14\text{ eV}) > E_{ae2}(3.0\text{ eV}) \quad (\text{XII})$$

【0049】実施例14

実施例11と同様に基板の処理を行った後、第1ホール注入輸送層として銅フタロシアニン（CuPc）（HTL18）を $10^{-6}\text{ torr}$ の真空中でアルミナるつぼを加熱することにより $200\ \text{\AA}$ 蒸着した。さらに、第2ホール注入輸送層としてHTL1を $150\ \text{\AA}$ 、第3ホール注入輸送層としてHTL2を $150\ \text{\AA}$ 蒸着した。次に、発光層材料EML1を $150\ \text{\AA}$ 蒸着した。第3電子注入

\*c）（HTL18）を $200\ \text{\AA}$ 、第2ホール注入輸送層としてHTL1を $200\ \text{\AA}$ 用いた以外は実施例11と同様にEL素子を作成した。このようにして作成したEL素子は電圧印加直後、 $30\text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流密度において、駆動電圧 $6.6\text{ V}$ 、発光輝度 $490\text{ cd}/\text{m}^2$ 、を示した。その後、10時間経過後でも $400\text{ cd}/\text{m}^2$ 以上の高輝度を維持した。この場合、銅フタロシアニンを挿入することにより、実施例11に比べ駆動電圧の低下を図ることができた。

【0047】実施例13

実施例11と同様に基板の洗浄を行った後、第1ホール注入輸送層として銅フタロシアニン（CuPc）（HTL18）を $200\ \text{\AA}$ 、第2ホール注入輸送層としてHTL1を $150\ \text{\AA}$ 、第3ホール注入輸送層HTL2を $150\ \text{\AA}$ 、発光層EML1を $150\ \text{\AA}$ 、第2電子注入輸送層ETL1を $200\ \text{\AA}$ 、第1電子注入輸送層ETL29を $300\ \text{\AA}$ 蒸着し、最後にMgAg合金電極を形成した。このようにして作成したEL素子は電圧印加直後、 $30\text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流密度において、駆動電圧 $6.4\text{ V}$ 、発光輝度 $530\text{ cd}/\text{m}^2$ 、を示した。その後、60分経過後 $560\text{ cd}/\text{m}^2$ 、10時間経過後でも $460\text{ cd}/\text{m}^2$ の高輝度を維持した。この素子において、第2電子注入輸送層の電子親和力は $2.14\text{ eV}$ 、第1電子注入輸送層の電子親和力は $3.0\text{ eV}$ 、陰極の仕事関数は $3.5\text{ eV}$ であり、請求項1記載の関係式を満足する。

※化ポテンシャルは $5.32\text{ eV}$ であり、請求項2記載の関係式を満足する。

★られず耐久性に劣る結果であった。さらに、実施例13においては $475\text{ nm}$ を中心とした青色のEL発光であったが、積層順を逆にした場合は、第2電子注入輸送層からのEL発光も観察され、 $515\text{ nm}$ を中心とした緑色発光であった。この素子において、第1電子注入輸送層の電子親和力は $2.14\text{ eV}$ 、第2電子注入輸送層の電子親和力は $3.0\text{ eV}$ 、陰極の仕事関数は $3.5\text{ eV}$ であり、請求項1記載の関係式を満足しない。

輸送層ETL1を $150\ \text{\AA}$ 、第2電子注入輸送層ETL6を $150\ \text{\AA}$ 、さらに第1電子注入輸送層ETL29を $250\ \text{\AA}$ 蒸着し、最後に10：1の原子比のMgAg電極を $2000\ \text{\AA}$ 蒸着した。このようにして作成したEL素子は電圧印加直後、 $30\text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流密度において、駆動電圧 $7.1\text{ V}$ 、発光輝度 $523\text{ cd}/\text{m}^2$ を示した。その後、10時間経過後でも $480\text{ cd}/\text{m}^2$ の高輝度を維持した。この場合、第3電子注入輸送層の

電子親和力は2.14 eV、第2電子注入輸送層の電子親和力は3.0 eV、陰極の仕事関数は3.50 eVで\*

\*あり、請求項1記載の関係式を満足する。

$$I_{pc}(3.50\text{eV}) > E_{ae1}(3.0\text{eV}) > E_{ae2}(2.50\text{eV}) > E_{ae3}(2.14\text{eV}) \quad (\text{XIII})$$

また、第1ホール注入輸送層のイオン化ポテンシャルは4.97 eV、第2ホール注入輸送層のイオン化ポテンシャルは5.08 eV、第3ホール注入輸送層のイオン※

※化ポテンシャルは5.32 eVであり、請求項2記載の関係式を満足する。

$$I_{pa}(4.53\text{eV}) < I_{ph1}(4.97\text{eV}) < I_{ph2}(5.08\text{eV}) < I_{ph3}(5.32\text{eV}) \quad (\text{XIV})$$

【0050】実施例15～22

★は請求項1記載の関係式を満足する。

実施例1と同様にEL素子の作成を行った。以下の表8

【0051】

に層構成材料及び耐久特性について示す。なお、これら

10 【表8】

の素子は、陰極と第1及び第2電子注入輸送層との間に★

実施例	HTL	EML	ETL		0時間 (cd/m <sup>2</sup> )	1時間 (cd/m <sup>2</sup> )	10時間 (cd/m <sup>2</sup> )
			第2層	第1層			
15	HTL1	EML1	ETL2	ETL29	670	630	360
16	HTL1	EML1	ETL11	ETL29	494	350	150
17	HTL1	EML1	ETL13	ETL29	680	620	420
18	HTL1	EML1	ETL12	ETL29	790	680	310
19	ETL1	EML1	ETL7	ETL29	78	113	145
20	HTL1	EML1	ETL5	ETL29	115	201	134
21	HTL1	EML2	ETL5	ETL29	460	430	280
22	HTL1	EML1	ETL9	ETL29	60	80	89

【0052】

【発明の効果】本発明の有機薄膜EL素子は、電界印加により発光層に注入された荷電キャリア（電子とホール）の再結合により電気エネルギーを直接光エネルギーに変換でき、従来の白熱灯、蛍光灯、あるいは無機化合物のEL等と異なり、また無機化合物の発光ダイオードでは実現困難であった青色発光の実現を可能にしたものであり、有機薄膜EL素子において発光層と電極間のホール注入輸送層と電子注入輸送層の両方もしくは何れかを複数層とすることにより、耐久性の向上を図ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる有機薄膜EL素子の模式断面図である。

【図2】本発明に係わる他の有機薄膜EL素子の模式断面図である。

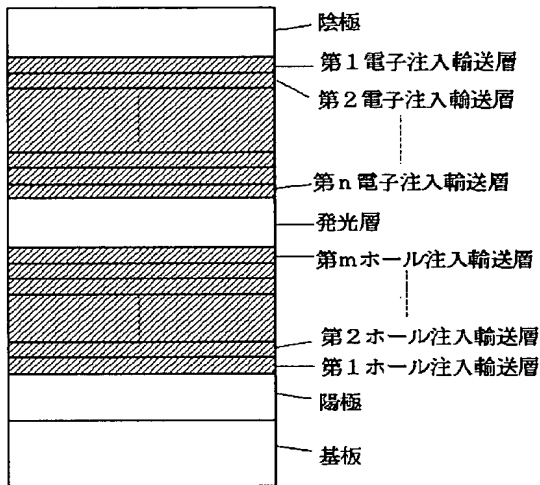
【図3】本発明に係わる更に他の有機薄膜EL素子の模式断面図である。

【符号の説明】

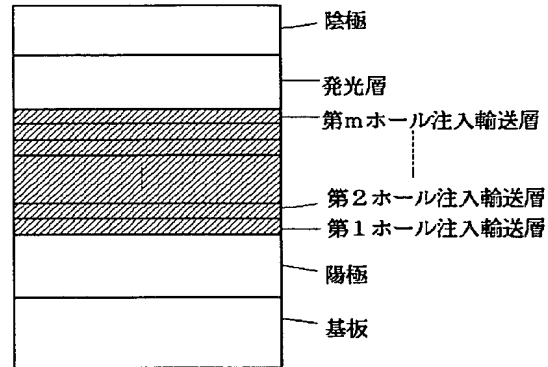
40 m・・・複数層のホール注入輸送層の陽極側からの順番を示す整数。

n・・・複数層の電子注入輸送層の陰極側からの順番を示す整数。

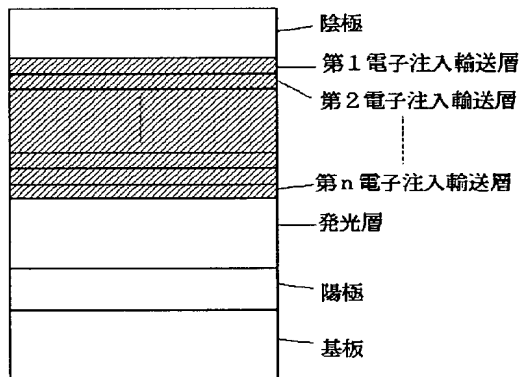
【図1】



【図2】



【図3】



## 【手続補正書】

【提出日】平成6年2月28日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】複数のキャリア注入層を有する有機薄膜EL素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極／ホール注入輸送層／発光層／電子注入輸送層／陰極から構成される有機薄膜EL素子において、ホール注入輸送層と電子注入輸送層の少なくとも

一方が2層以上の層からなり、

複数層の電子注入輸送層の各々の電子親和力の値  $E_{ae1}$ ,  $E_{ae2}$ ,  $\dots$ ,  $E_{aen}$  (ここで  $n$  は電子注入輸送層が  $n$  層から構成されていることを意味し、1, 2,  $\dots$ ,  $n$  は陰極側からの順番を意味する。) が陰極の仕事関数の値 ( $I_{pc}$ ) と下記式 (I) の関係を満足し、かつ複数層のホール注入輸送層の各々のイオン化ポテンシャルの値  $I_{ph1}$ ,  $I_{ph2}$ ,  $\dots$ ,  $I_{phm}$  (ここで  $m$  はホール注入輸送層が  $m$  層から構成されていることを意味し、1, 2,  $\dots$ ,  $m$  は陽極側からの順番を意味する。) が陽極の仕事関数の値 ( $I_{pa}$ ) と下記式 (II) の関係を満足することを特徴とする有機薄膜EL素子。

$$I_{pc} \geq E_{ae1} \geq E_{ae2} \geq \dots \geq E_{aen} \quad (I)$$



$$I_{pa} \leq I_{ph1} \leq I_{ph2} \leq \dots \leq I_{phm} \quad (II)$$

【請求項2】 陽極／ホール注入輸送層／発光層／陰極から構成される有機薄膜EL素子において、ホール注入輸送層が少なくとも2層以上の層からなり、複数層のホール注入輸送層の各々のイオン化ポテンシャルの値  $I_{ph1}$ ,  $I_{ph2}$ ,  $\dots$ ,  $I_{phm}$  (ここで  $m$  はホール注入輸送層が  $m$  層から構成されていることを意味し、1, 2,  $\dots$ ,  $m$  は陽極側からの順番を意味する。) が陽極の仕事関数の値 ( $I_{pa}$ ) と下記式 (II) の関係を満足することを特徴とする有機薄膜EL素子。

$$I_{pa} \leq I_{ph1} \leq I_{ph2} \leq \dots \leq I_{phm} \quad (II)$$

【請求項3】 陽極／発光層／電子注入輸送層／陰極から構成される有機薄膜EL素子において、電子注入輸送層が少なくとも2層以上の層からなり、複数層の電子注入輸送層の各々の電子親和力の値  $E_{ae1}$ ,  $E_{ae2}$ ,  $\dots$ ,  $E_{aen}$  (ここで  $n$  は電子注入輸送層が  $n$  層から構成されていることを意味し、1, 2,  $\dots$ ,  $n$  は陰極側からの順番を意味する。) が陰極の仕事関数の値 ( $I_{pc}$ ) と下記式 (I) の関係を満足することを特徴とする有機薄膜EL素子。

$$I_{pc} \geq E_{ae1} \geq E_{ae2} \geq \dots \geq E_{aen} \quad (I)$$

【請求項4】 1層もしくは、複数の層から形成されるホール注入輸送層及び／又は電子注入輸送層の各層の厚みが1000Å以下であることを特徴とする請求項1, 2又は3記載の有機薄膜EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、発光性有機化合物からなる発光層を有し、電界印加により発光層に注入された荷電キャリア（電子とホール）の再結合により電気エネルギーを直接光エネルギーに変換できる有機薄膜EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、情報機器の多様化及び省スペース化に伴い、CRTよりも低消費電力で空間占有面積の少ない平面表示素子へのニーズが高まっている。このような平面表示素子としては液晶、プラズマディスプレイなどがあるが、特に最近では自己発光型で表示が鮮明な、また直流低電圧駆動が可能な有機薄膜EL素子への期待が高まっている。

【0003】 有機薄膜EL素子の素子構造としてはこれまでKodakのC.W.Tangらによって提案された2層構造（陽極と陰極の間に、ホール輸送層と電子輸送性発光層が形成された構造（SH-A構造）（特開昭59-194393号、Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)）、九州大学のグループによって提案された陽極と陰極の間にホール輸送性発光層と電子輸送層とが形成された構造（SH-B）（USP No. 5,085,947、特開平2-25092号、Appl. Phys. Lett. 55, 1489 (1989)）、或は3層構造（陽極と陰極との間にホール輸送層と発光層と電子輸送層とが

形成された構造（DH構造）（Appl. Phys. Lett. 57, 531 (1990)）がある。これらの3種類の素子構造を用いることで、初期的には1000cd/m<sup>2</sup>以上の青色から赤色に渡る高輝度なEL発光が得られている。

【0004】 C.W.Tangらによって提案されたSH-A構造の素子は、ホール輸送層にトリフェニルジアミン誘導体、発光層にトリス（8-キノリノール）アルミニウムを用いることで優れた耐久性を示すことが報告されているが、この素子構造の場合ホールブロック能を有する電子輸送層を有しないため、長時間連続駆動を行なった場合に微妙な注入バランスが崩れ発光サイト（キャリア再結合サイト）が広がり、そのため本質的に劣化が生じるという問題点を抱えている。SH-B構造の場合も、電子ブロック能を有するホール輸送層が存在しないために、SH-A構造の場合と同様な発光サイトの拡大、更に重大な問題として特に電子輸送層の結晶化が連続駆動により発生し、素子の劣化が生じるという問題点がある。DH構造においては、ホール輸送層と電子輸送層により発光サイトが制限されているために発光サイトの拡大は発生せず本質的に経時の劣化は生じないはずであるが、現在のところ、電子輸送層の結晶化が引き起こすさまざまな要因（空間電荷の形成等）により、素子の耐久性に大きな問題を抱えている。

【0005】 耐久性向上の1つの試みとして、C.W.TangらはSH-A構造にホール注入層を挿入した3層構造により（特開昭63-295695号）、陽極からホール輸送層および発光層へのホール注入障壁を低下させることで耐久性の向上が可能であることを報告している。この様に素子の耐久性向上のためには、ホールおよび電子注入過程に対する詳細な材料設計が必要であることが判ってきた。ホール注入過程に対する検討は前述のように若干開始されてきたが、構成材料の電子的な設計指針は未だ十分に明確にはなっていない。一方、電子注入過程に関してはこれまで詳細な検討はまったくなされていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、陽極と発光層の界面および陰極と発光層の界面の何れかもしくは両方に複数層のキャリア注入層を挿入することにより、素子駆動電圧を低下させると共に特に耐久性に優れた有機薄膜EL素子を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、陽極／ホール注入輸送層／発光層／電子注入輸送層／陰極から構成される有機薄膜EL素子において、ホール注入輸送層と電子注入輸送層の少なくとも一方が2層以上の層からなり、複数層の電子注入輸送層の各々の電子親和力の値  $E_{ae1}$ ,  $E_{ae2}$ ,  $\dots$ ,  $E_{aen}$  (ここで  $n$  は電子注入輸送層が  $n$  層から構成されていることを意味し、1, 2,  $\dots$ ,  $n$  は陰極側からの順番を意味する。) が陰極の仕事関数の値 ( $I_{pc}$ ) と下記式 (I) の関係を満足し、か

つ複数層のホール注入輸送層の各々のイオン化ポテンシャルの値  $I_{ph1}, I_{ph2}, \dots, I_{phm}$  (ここで  $m$  はホール注入輸送層が  $m$  層から構成されていることを意味し、 $1, 2, \dots, m$  は陽極側からの順番を意味する。) が陽極の仕事関数の値 ( $I_{pa}$ ) と下記式 (II) の関係を満足することを特徴とする有機薄膜 EL 素子が提供され、

$$I_{pc} \geq E_{ae1} \geq E_{ae2} \geq \dots \geq E_{aen} \quad (I)$$

$$I_{pa} \leq I_{ph1} \leq I_{ph2} \leq \dots \leq I_{phm} \quad (II)$$

また、陽極/ホール注入輸送層/発光層/陰極から構成される有機薄膜 EL 素子において、ホール注入輸送層が少なくとも 2 層以上の層からなり、複数層のホール注入輸送層の各々のイオン化ポテンシャルの値  $I_{ph1}, I_{ph2}, \dots, I_{phm}$  (ここで  $m$  はホール注入輸送層が  $m$  層から構成されていることを意味し、 $1, 2, \dots, m$  は陽極側からの順番を意味する。) が陽極の仕事関数の値 ( $I_{pa}$ ) と下記式 (II) の関係を満足することを特徴とする有機薄膜 EL 素子が提供され、

$$I_{pa} \leq I_{ph1} \leq I_{ph2} \leq \dots \leq I_{phm} \quad (II)$$

更に、陽極/発光層/電子注入輸送層/陰極から構成される有機薄膜 EL 素子において、電子注入輸送層が少なくとも 2 層以上の層からなり、複数層の電子注入輸送層の各々の電子親和力の値  $E_{ae1}, E_{ae2}, \dots, E_{aen}$  (ここで  $n$  は電子注入輸送層が  $n$  層から構成されていることを意味し、 $1, 2, \dots, n$  は陰極側からの順番を意味する。) が陰極の仕事関数の値 ( $I_{pc}$ ) と下記式 (I) の関係を満足することを特徴とする有機薄膜 EL 素子が提供され、

$$I_{pc} \geq E_{ae1} \geq E_{ae2} \geq \dots \geq E_{aen} \quad (I)$$

更に、1 層もしくは、複数の層から形成されるホール注入輸送層及び/又は電子注入輸送層の各層の厚みが  $1000 \text{ \AA}$  以下であることを特徴とする上部の有機薄膜 EL 素子が提供される。

【0008】本発明者等は、ホール注入過程及び電子注入過程に関して鋭意検討を重ねた結果、陽極と発光層の界面および陰極と発光層の界面の何れかもしくは両方に複数層のキャリア注入層を挿入することにより、耐久性に優れた有機薄膜 EL 素子が達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。従来の EL 素子の場合、陽極から発光層へのホール注入障壁および陰極から

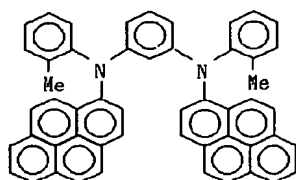
発光層への電子注入障壁が大きく、ジュール熱による有機層の結晶化を引き起こし、耐久性に問題があった。特に電子注入過程に関しては、従来の電子輸送層を 1 層挿入したものでは電子注入障壁が大きく問題があった。本発明では、複数のキャリア注入輸送層、即ち複数のホール注入輸送層（陽極から発光層へホールを注入輸送する層）及び/又は複数の電子注入輸送層（陰極から発光層へ電子を注入輸送する層）を挿入することによりキャリア注入障壁を著しく低下することができ、駆動電圧の低下および耐久性の向上を図ることが可能になる。さらには、耐久性向上のためには、各キャリア注入輸送層、即ち複数層の電子注入輸送層及び複数層のホール注入輸送層が前記式 (I) 及び式 (II) で示される電子的状態を満足することがより望ましい。

【0009】以下に多層 EL 素子を構成する好ましい材料について記す。発光層材料としては、固体において強い蛍光を有し  $500 \text{ \AA}$  以下の薄膜において緻密な膜を形成する物質が好ましい。これまで有機 EL 素子の発光層に用いられてきた従来公知の材料はすべて本発明の EL 素子に適用することができる。金属キレート化オキシノイド化合物（8-ヒドロキシキノリン金属錯体）（特開昭59-194393号、特開昭63-295695号）、1,4-ジフェニルブタジエンおよびテトラフェニルブタジエンのようなブタジエン誘導体、クマリン誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、スチリルアミン誘導体、ビススチリルベンゼン誘導体（特開平2-247277号）、トリススチリルベンゼン誘導体（特開平3-296595号）、ビススチリルアントラセン誘導体（特開平3-163186号）、ペリノン誘導体、アミノピレン誘導体等、及びUSP5, 151, 629記載及びUSP5, 150, 006記載のビス型金属キレート化オキシノイド化合物は優れた発光層材料である。以下表1に有用な発光層材料の具体例について示す。

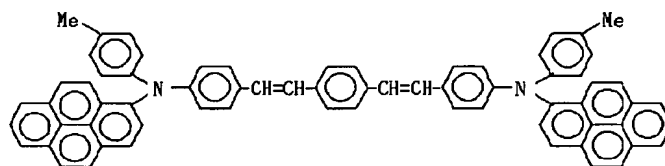
【0010】

【表1-(1)】

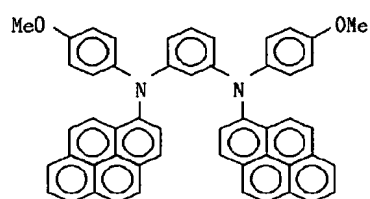
EML 1



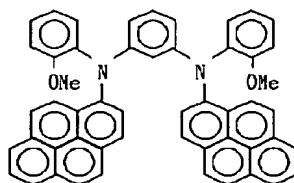
EML 2



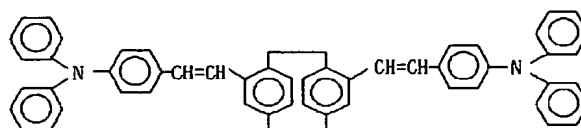
EML 3



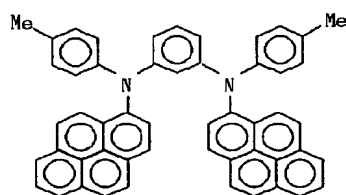
EML 4



EML 5



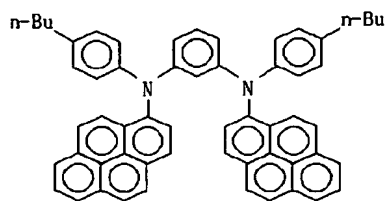
EML 6



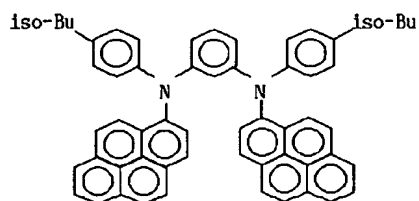
【0011】

【表1-(2)】

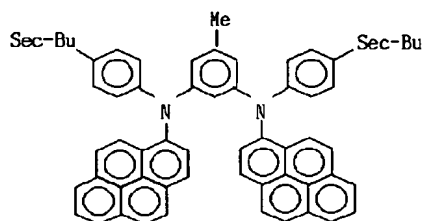
EML 7



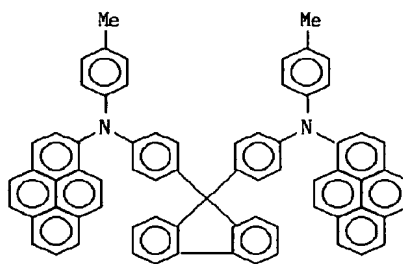
EML 8



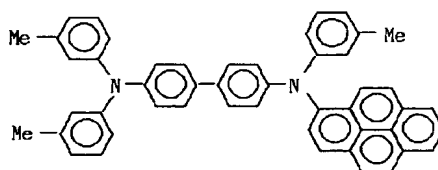
EML 9



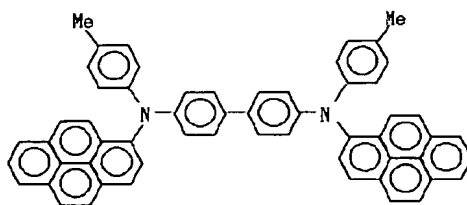
EML 10



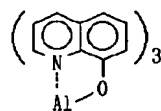
EML 11



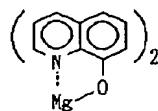
EML12



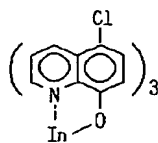
EML13



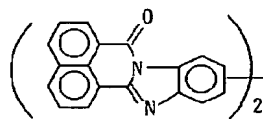
EML14



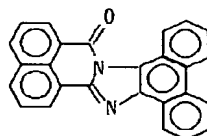
EML15



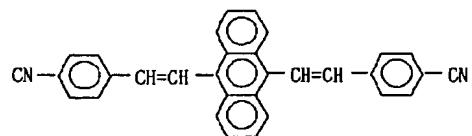
EML16



EML17



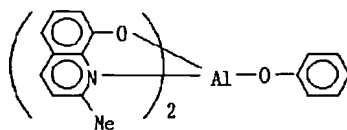
EML18



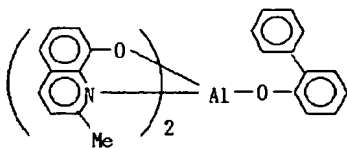
【0013】

【表1-(4)】

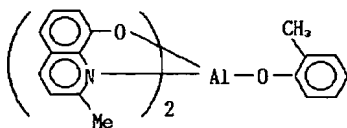
EML19



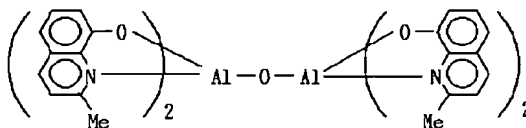
EML20



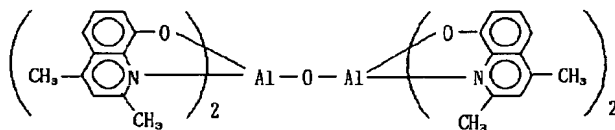
EML21



EML22



EML23



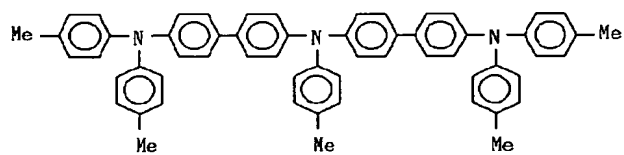
【0014】ホール注入輸送層材料としては、これまでホール輸送層材料として従来公知の材料をすべて利用することができるが、好ましくは、少なくとも2つの芳香族3級アミンを含み、好ましくは、芳香族3級アミンがモノアリアルアミン、ジアリアルアミン、トリアリアルアミンである。代表的な有用な芳香族3級アミンとして、USP No. 4, 175, 960、USP No. 4, 539, 507、特開昭63-264692号、特開平4-308688号によって開示されている化合物

を利用することができる。また、USP No. 4, 720, 432に開示されているポリフィリン誘導体（フタロシアニン類）も有用な化合物である。以下表2に有用なホール注入輸送層材料の具体例を示す。また、ホール注入輸送層を複数の層から構成する場合、前記式（I）を満足する積層順が耐久性向上に好ましい。

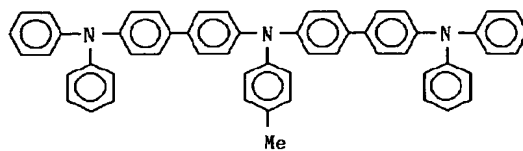
【0015】

【表2-（1）】

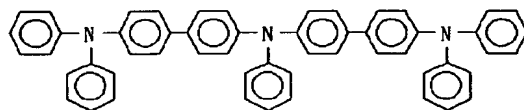
HTL 1



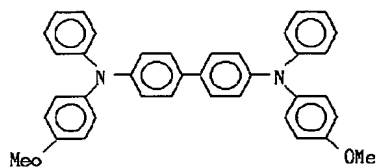
HTL 2



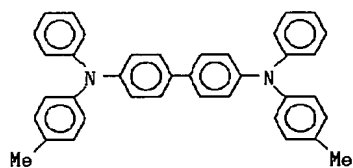
HTL 3



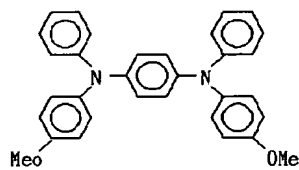
HTL 4



HTL 5



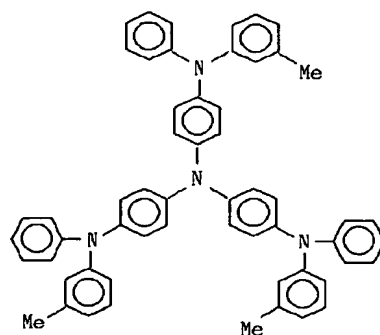
HTL 6



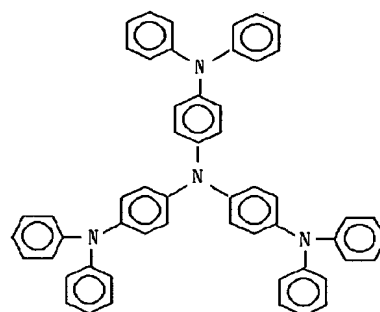
【0016】

【表2-(2)】

HTL7



HTL8



- HTL9 鉄フタロシアニン  
 HTL10 塩化インジウムフタロシアニン  
 HTL11 塩化バナジウムフタロシアニン  
 HTL12 マグネシウムフタロシアニン  
 HTL13 ニッケルフタロシアニン  
 HTL14 亜鉛フタロシアニン  
 HTL15 フリーメタルナフタロシアニン  
 HTL16 銅ナフタロシアニン  
 HTL17 鉄ナフタロシアニン  
 HTL18 銅フタロシアニン  
 HTL19 フリーメタルフタロシアニン  
 HTL20 チタニウムフタロシアニン

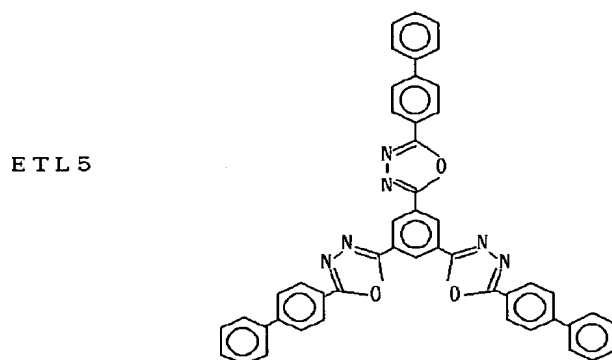
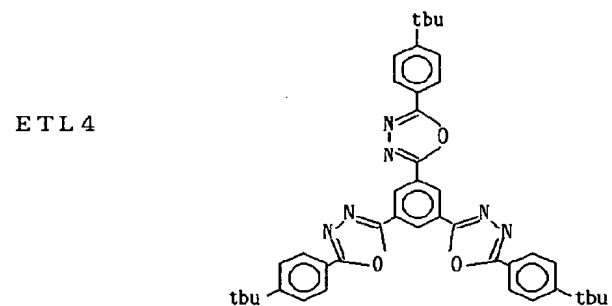
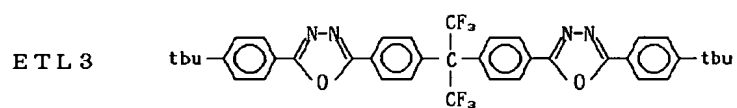
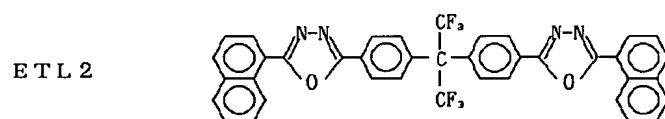
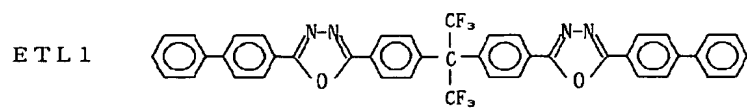
子輸送層材料として使用されてきた従来公知の材料をすべて利用することができる。1つの好ましい電子注入輸送材料は、電子輸送能の発現ユニットであるオキサジアゾール環を少なくとも1つ以上含む化合物である。さらに、耐久性を向上させるには、オキサジアゾール環を2個以上含む化合物が好ましい。代表的な有用なオキサジアゾール化合物は、Appl. Phys. Lett. 55, 1489 (1989) および日本化学会誌 1540 (1991) に開示されている。以下表3に有用なオキサジアゾール化合物の具体例を示す。

【0018】

【表3-(1)】

【0017】電子注入輸送層材料としては、これまで電

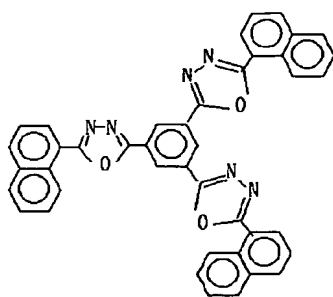




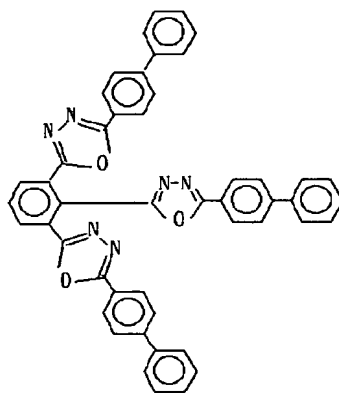
【0019】

【表3-(2)】

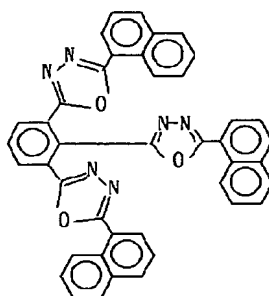
ETL6

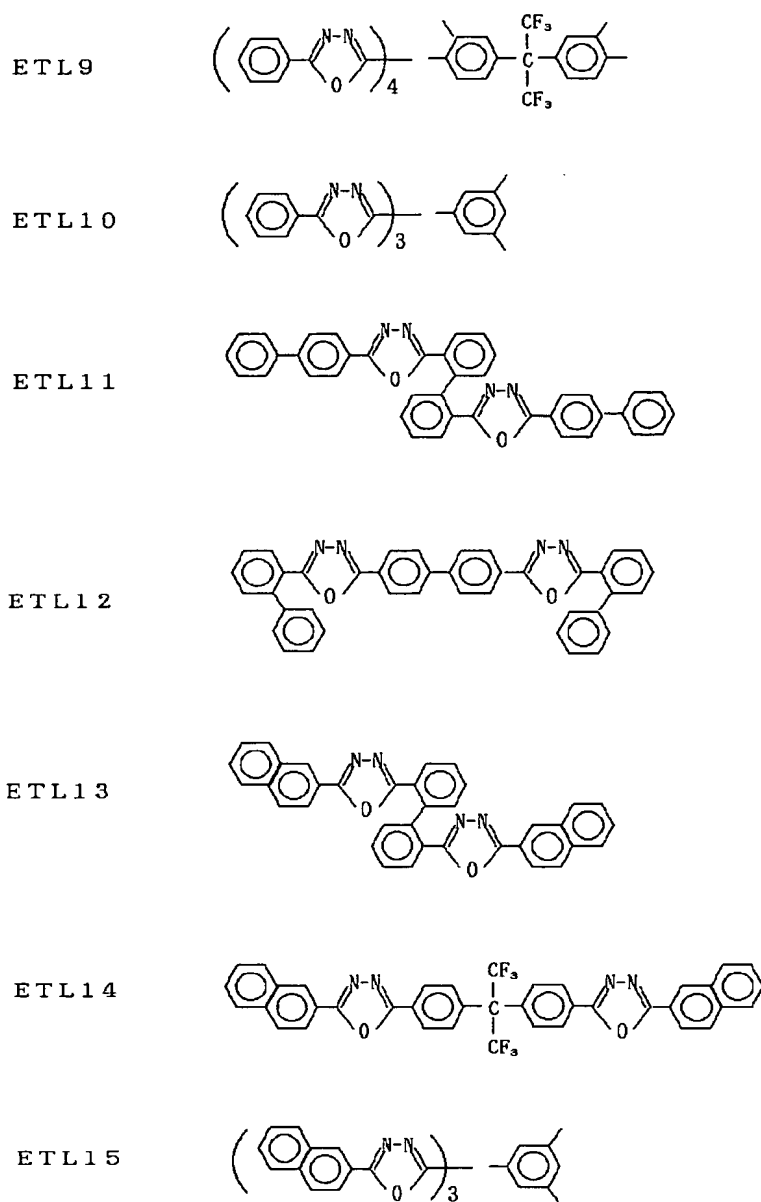


ETL7



ETL8

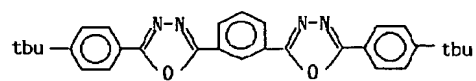




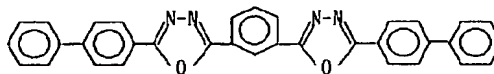
[0021]

[表3-(4)]

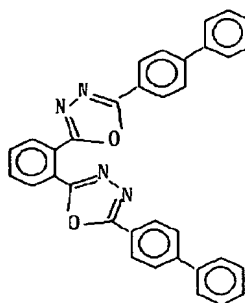
ETL16



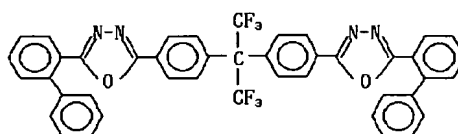
ETL17



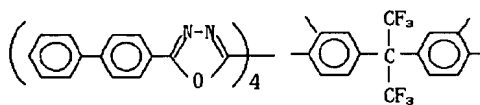
ETL18



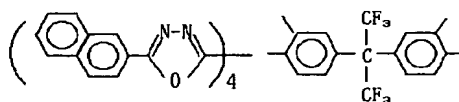
ETL19



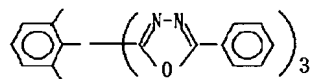
ETL20



ETL21

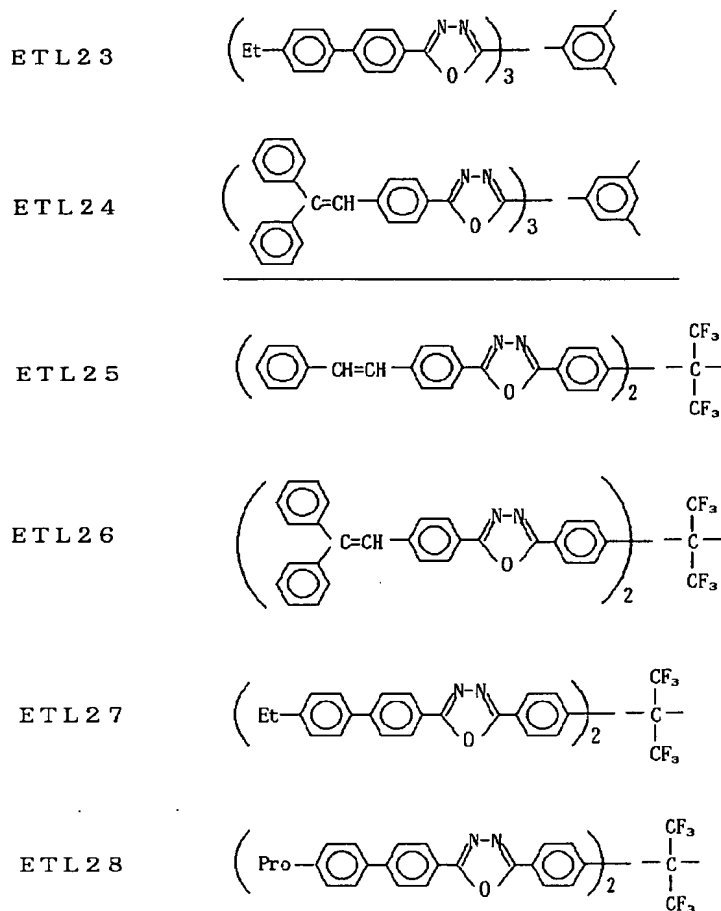


ETL22



【0022】

【表3-(5)】

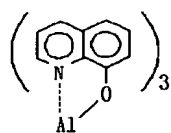


【0023】さらに、本発明の積層EL素子の電子注入輸送層に使用するために特に好ましい有機物質は8-ヒドロキシキノリンのキレートを含めた金属キレート化オキシノイド化合物である。具体例として以下表4のものを挙げることができる。

【0024】

【表4-(1)】

ETL 29 アルミニウムトリオキシシン



ETL 30 マグネシウムビスオキシシン

ETL 31 ビス(ベンゾ-8-キノリノール)亜鉛

ETL 32 ビス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウムオキサイド

ETL 33 インジウムトリオキシシン

ETL 34 アルミニウムトリオキシシン

ETL 35 リチウムオキシシン

ETL 36 ガリウムトリオキシシン

ETL 37 カルシウムビス(5-クロロオキシシン)

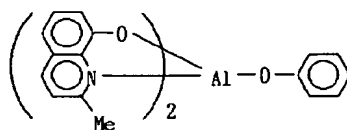
ETL 38 ポリ(亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリノール)メタン)

ETL 39 ジリチウムエビンドリジオン

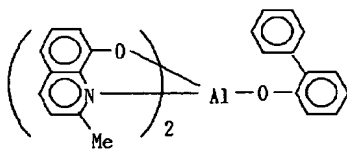
【0025】

【表4-(2)】

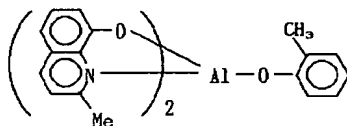
ETL40



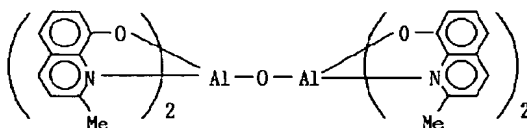
ETL41



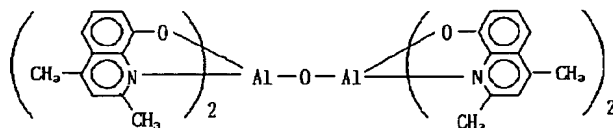
ETL42



ETL43



ETL44



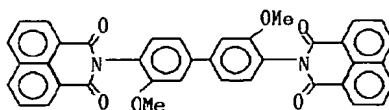
【0026】また、USP5, 151, 629及びUSP5, 150, 006記載のビス型金属キレート化オキシノイド化合物も電子注入輸送層材料として好ましい。さらに、他の好ましい電子注入輸送層材料としては、1, 4ジフェニルブタジエンおよびテトラフェニルブタジエンのようなブタジエン誘導体、クマリン誘導体、ビススチリルベンゼン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、オキサジアゾール

誘導体、オキサゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、ナフタルイミド誘導体、ペリレンテトラカルボン酸ジイミド誘導体、キナクリドン誘導体等を挙げる。以下表5に具体的化合物を挙げる。

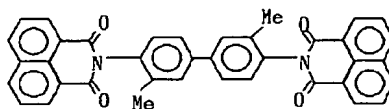
【0027】

【表5】

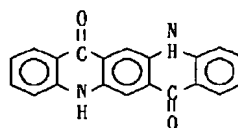
ETL45



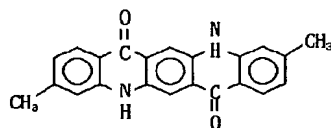
ETL46



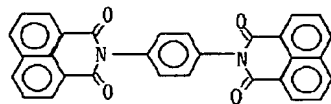
ETL47



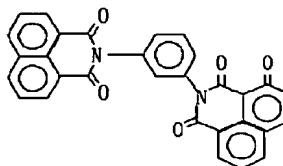
ETL48



ETL49



ETL50



【0028】以上に有用な電子注入輸送材料の具体例を示してきたが、電子注入輸送層を複数の層から構成する場合、前記式(1)を満足する積層順が耐久性向上の観点から好ましい。

【0029】本発明における有機薄膜EL素子は、以上で説明した有機化合物を真空蒸着法、溶液塗布法等により、有機化合物層全体で0.5μmより薄い厚み、好ましくは1000Å以下、さらに好ましくは、各有機層を100Å～1000Åの厚みに薄膜化することにより有機化合物多層を形成し、陽極及び陰極で挟持することにより構成される。また、構成有機化合物が著しく薄膜形成能に富む場合、100Å以下の膜厚において層を形成することも可能である。また、本発明の有機薄膜EL素

子は、各隣接する有機層間および電極と有機層間が明確な界面を持たず、混合した混合領域を形成した構造のものであってもよい。

【0030】以下、図面に沿って本発明をさらに詳細に説明する。図1は、陽極/ホール注入輸送層/発光層/電子注入輸送層/陰極を順次設けたものである。(但、ホール注入輸送層と電子注入輸送層の少なくとも一方が2層以上の層からなる。)

図2は、陽極/ホール注入輸送層/発光層/陰極を順次設けたものである。(但、ホール注入輸送層が少なくとも2層以上の層からなる。)

図3は、陽極/発光層/電子注入輸送層/陰極を順次設けたものである。(但、電子注入輸送層が少なくとも2

層以上の層からなる。)

【0031】本発明の有機薄膜EL素子はEL素子に電氣的に電圧を印加し発光させるものであるが、わずかなピンホールによって短絡をおこし、素子として機能しなくなる場合もあるので、有機層の形成には薄膜形成性に優れた化合物を併用することが望ましい。さらにこのような薄膜形成性に優れた化合物とポリマー結合剤を組み合わせて発光層を形成することもできる。この場合に使用できるポリマー結合剤としては、ポリスチレン、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド等が挙げることができる。

【0032】陽極材料としては、ニッケル、金、白金、パラジウムやこれらの合金あるいは酸化スズ( $\text{SnO}_2$ )、酸化スズ-インジウム(ITO)、ヨウ化銅などの仕事関数の大きな金属やそれらの合金、化合物、更にはポリ(3-メチルチオフェン)、ポリピロール、ポリアリーレンビニレン等の導電性ポリマーなどを用いることができる。一方、陰極材料としては、仕事関数の小さな銀、スズ、鉛、マグネシウム、マンガン、アルミニウム、或はこれらの合金が用いられる。陽極および陰極として用いる材料のうち少なくとも一方は、素子の発光波長領域において十分透明であることが望ましい。具体的には80%以上の光透過率を有することが望ましい。

【0033】本発明においては、透明陽極を透明基板上に形成し、図1～図3のような構成とすることが望ましいが、場合によっては、その逆構成をとっても良い。また、透明基板としては、ガラス、プラスチックフィルム等が使用できる。また、本発明においては、このように\*

$$1\text{pc}(3.50\text{eV}) > E_{\text{ae}1}(3.0\text{eV}) > E_{\text{ae}2}(2.14\text{eV}) \quad (\text{III})$$

【0036】比較例1(電子注入輸送層が単層から形成される場合)

第1電子注入輸送層ETL29を省略した以外、実施例1と同様にEL素子を作成した。ただし、第2電子注入輸送層の膜厚を500Åとした。この場合、電圧印加直後、30mA/cm<sup>2</sup>の定電流下で520cd/m<sup>2</sup>の発光輝度、駆動電圧10Vが観測された。ところが、1時間経過後では270cd/m<sup>2</sup>、10時間経過後では発光輝度43cd/m<sup>2</sup>と第2電子注入輸送層を省略した場合、耐久性が著しく劣っていた。また、初期駆動電圧も実施例1に比べ1.1V高い値を示した。このことから、複数の電子注入輸送層が存在する場合、耐久性の向上及び駆動電圧の低下に効果があることがわかる。

【0037】実施例2(ホール注入輸送層及び電子注入輸送層がそれぞれ2層から形成される場合)

第1ホール注入輸送層として膜厚250Åの銅フタロシ※

$$1\text{pa}(4.53\text{eV}) < 1\text{ph}1(4.97\text{eV}) < 1\text{ph}2(5.08\text{eV}) \quad (\text{III})$$

)

【0038】実施例3(第1電子注入輸送層にキナクリ

※して得られたEL素子の安定性の向上、特に大気中の水分に対する保護のために、別に保護層を設けたり、素子全体をセル中にいれ、シリコンオイル等を封入するようにしてもよい。

【0034】

【実施例】以下実施例に基づいて、本発明をより具体的に説明する。

【0035】実施例1(電子注入輸送層が2層から形成される場合)

ITO(インジウム錫酸化物:シート抵抗20Ω/□)基板を順次、中性洗剤、アセトン、イソプロピルアルコールで超音波洗浄した。そして煮沸したイソプロピルアルコールにITO基板を5分間浸漬し、加熱乾燥した。ホール注入輸送層材料HTL1を10<sup>-6</sup>torrの真空中でアルミナるつぼを加熱することにより400Å蒸着した。次に、発光層材料EML1を150Å蒸着した。次に、第2電子注入輸送層ETL1を200Å、さらに第1電子注入輸送層ETL29を300Å蒸着し、最後に10:1の原子比のMgAg電極を2000Å蒸着した。このようにして作成したEL素子は電圧印加直後、30mA/cm<sup>2</sup>の電流密度において駆動電圧8.9V、発光輝度620cd/m<sup>2</sup>を示した。その後、60分経過後、668cd/m<sup>2</sup>、10時間経過後でも430cd/m<sup>2</sup>の高輝度を維持した。発光スペクトルは475nmを中心とした青色発光であった。このとき、第2電子注入輸送層の電子親和力は2.14eV、第1電子注入輸送層の電子親和力は3.0eV、陰極の仕事関数は3.50eVであり、請求項1記載の関係式を満足する。

※アニン(HTL18)(CuPc)を陽極と、第2ホール注入輸送層(HTL1)の界面に挿入した以外は実施例1と同様にEL素子を作成した。ただし、第2ホール注入輸送層の膜厚を200Åとした。この場合、電圧印加直後、定電流下において、発光輝度492cd/m<sup>2</sup>、駆動電圧5.3Vが観測され、10時間経過後においても260cd/m<sup>2</sup>の高輝度が観測され、耐久性に富むEL素子であった。このことより、ホール注入輸送層と電子注入輸送層を複数層から形成することにより、著しく駆動電圧を低下させることが可能となることわかる。この構成において、陽極であるITO電極のイオン化ポテンシャルは1pa=4.53eV、第1ホール注入輸送層のイオン化ポテンシャルは1ph1=4.97eV、第2ホール注入輸送層のイオン化ポテンシャルは1ph2=5.08eVであり、請求項1記載の関係式を満足する。

$$1\text{pa}(4.53\text{eV}) < 1\text{ph}1(4.97\text{eV}) < 1\text{ph}2(5.08\text{eV}) \quad (\text{III})$$

ドンを用いた場合)



ホール注入輸送層にトリフェニルアミン誘導体HTL 2、第1電子注入輸送層にキナクリドン誘導体ETL 47を用いた以外は実施例1と同様にEL素子を作成した。この場合、電圧印加直後、 $30\text{ mA/cm}^2$ の定電流下で、 $250\text{ cd/m}^2$ の発光輝度、駆動電圧 $11\text{ V}$  ※

$$1\text{ pc}(3.50\text{ eV}) > E_{\text{ae1}}(2.60\text{ eV}) > E_{\text{ae2}}(2.14\text{ eV}) \quad (\text{V})$$

【0039】実施例4（第1電子注入輸送層にナフタルイミド誘導体を用いた場合）

ホール注入輸送層にトリフェニルアミン誘導体HTL 3、第1電子注入輸送層にナフタルイミド誘導体ETL 45を用いた以外は実施例1と同様にEL素子を作成した。この場合、電圧印加直後、 $30\text{ mA/cm}^2$ の定電流 ※

$$1\text{ pc}(3.50\text{ eV}) > E_{\text{ae1}}(2.70\text{ eV}) > E_{\text{ae2}}(2.14\text{ eV}) \quad (\text{VI})$$

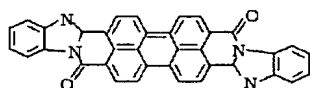
【0040】比較例2

実施例1と同様にEL素子を作成した。ただし、第1電子注入輸送層に下記ペリレン誘導体(PV)を用いた。この場合、印加電圧 $20\text{ V}$ においても微弱なEL発光しか観察されず、極めて発光効率の悪い素子であった。★

$$1\text{ pc}(3.50\text{ eV}) > E_{\text{ae1}}(4.30\text{ eV}) > E_{\text{ae2}}(2.14\text{ eV}) \quad (\text{V})$$

であり、請求項1記載の関係式を満足せず、(I)の関係式を満足する陰極と電子注入輸送層の電子的性質の関係が耐久性の向上に重要であることを示している。

【化26】



PV

☆

実施例	HTL	EML	ETL		0時間 ( $\text{cd/m}^2$ )	1時間 ( $\text{cd/m}^2$ )	10時間 ( $\text{cd/m}^2$ )
			第2層	第1層			
5	HTL3	EML1	ETL1	ETL29	530	730	440
6	HTL1	EML2	ETL1	ETL29	650	570	440
7	HTL3	EML3	ETL1	ETL29	740	625	470
8	HTL3	EML4	ETL1	ETL29	400	480	390

これらの素子は、実施例1と同様に陰極と第1及び第2電子注入輸送層との間に請求項1記載の関係式を満足する。

【0043】実施例9（パルス駆動）

実施例1と同様にEL素子を作成した。ただし、有機層の膜厚を以下のように設定した。

第1ホール注入輸送層	HTL1	400Å
発光層	EML1	150Å
第2電子注入輸送層	ETL6	200Å
第1電子注入輸送層	ETL29	300Å

＊が観測され、10時間経過後においても $100\text{ cd/m}^2$ の発光輝度が観測された。キナクリドン化合物の電子親和力は $2.60\text{ eV}$ と見積もられ、請求項1記載の関係式を満足する。

※流下で、 $328\text{ cd/m}^2$ の発光輝度、駆動電圧 $9\text{ V}$ が観測された。1時間経過後においては $528\text{ cd/m}^2$ の発光輝度が観測され、10時間経過後でも $100\text{ cd/m}^2$ 以上の発光輝度が観測された。このナフタルイミド化合物の電子親和力は $2.70\text{ eV}$ と見積もられ、請求項1記載の関係式を満足する。

★た、この素子を $30\text{ mA/cm}^2$ の定電流下で耐久試験を行なったところ、1時間以内に輝度が半減してしまい、極めて耐久性に劣る素子であった。この場合、第1、第2電子注入輸送層の電子親和力と陰極の仕事関数の関係は

$$1\text{ pc}(3.50\text{ eV}) > E_{\text{ae1}}(4.30\text{ eV}) > E_{\text{ae2}}(2.14\text{ eV}) \quad (\text{V})$$

☆【0041】実施例5～8

実施例1と同様にEL素子を作成した。以下の表7に層構成材料及び耐久特性について示す。

【0042】

【表7】

このようにして作成したEL素子をピーク電流値 $30\text{ mA/cm}^2$ 、周波数 $100\text{ Hz}$ の矩形波で駆動したところ、初期輝度 $85\text{ cd/m}^2$ 、駆動電圧 $6.2\text{ V}$ を示した。その後、201時間経過後においても $97\text{ cd/m}^2$ の発光輝度（駆動電圧 $8.6\text{ V}$ ）を維持しており、極めて耐久性に富むEL素子であった。

【0044】実施例10

実施例2と同様にEL素子を作成した。ただし、第2電子注入輸送層にETL20を用いた。この場合、電圧印加直後、 $30\text{ mA/cm}^2$ の定電流下において発光輝度

60 cd/m<sup>2</sup>、駆動電圧6.2 Vを示し、170時間経過後においても初期輝度を維持しており、極めて耐久性に富む結果が得られた。この場合もETL20層の電\*

$$I_{pc}(3.50\text{eV}) > E_{ae1}(2.50\text{eV}) > E_{ae2}(2.14\text{eV}) \quad (\text{VIII})$$

【0045】実施例11（電子注入輸送層が3層から形成される場合）

ITO（インジウム錫酸化物：シート抵抗20Ω/□）基板を順次、中性洗剤、アセトン、イソプロピルアルコールで超音波洗浄した。そして、煮沸したイソプロピルアルコールにITO基板を5分間浸漬し、加熱乾燥した。ホール注入輸送層材料HTL1を10<sup>-6</sup> torrの真空中でアルミナるつぼを加熱することにより400 Å蒸着した。次に発光層材料EML1を150 Å蒸着した。次に、第3電子注入輸送層ETL1を150 Å、第2電子注入輸送層ETL6を150 Å、さらに第1電子※

$$I_{pc}(3.50\text{eV}) > E_{ae1}(3.0\text{eV}) > E_{ae2}(2.50\text{eV}) > E_{ae3}(2.14\text{eV}) \quad (\text{IX})$$

【0046】実施例12

第1ホール注入輸送層として銅フタロシアニン（CuPc）（HTL18）を200 Å、第2ホール注入輸送層としてHTL1を200 Å用いた以外は実施例11と同様にEL素子を作成した。このようにして作成したEL素子は電圧印加直後、30 mA/cm<sup>2</sup>の電流密度において、駆動電圧6.6 V、発光輝度490 cd/m<sup>2</sup>、を示した。その後、10時間経過後でも400 cd/m<sup>2</sup>以上の高輝度を維持した。この場合、銅フタロシアニンを挿入することにより、実施例11に比べ駆動電圧の低下を図ることができた。

【0047】実施例13

実施例11と同様に基板の洗浄を行った後、第1ホール注入輸送層として銅フタロシアニン（CuPc）（HT★

$$I_{pc}(3.50\text{eV}) > E_{ae1}(3.0\text{eV}) > E_{ae2}(2.14\text{eV}) \quad (\text{X})$$

また、第1ホール注入輸送層のイオン化ポテンシャルは4.97 eV、第2ホール注入輸送層のイオン化ポテンシャルは5.08 eV、第3ホール注入輸送層のイオン☆

$$I_{pa}(4.53\text{eV}) < I_{ph1}(4.97\text{eV}) < I_{ph2}(5.08\text{eV}) < I_{ph3}(5.32\text{eV}) \quad (\text{XI})$$

【0048】比較例3

実施例13と同様にEL素子の作成を行った。ただし、第1電子注入輸送層にETL1（200 Å）を第2電子注入輸送層にETL29（300 Å）を用い、積層順を変えた。このようにして作成したEL素子は電圧印加直後、30 mA/cm<sup>2</sup>の電流密度において、駆動電圧8.4 V、発光輝度517 cd/m<sup>2</sup>、を示したが、10時間経過後も100 cd/m<sup>2</sup>以下の発光輝度しか得

$$I_{pc}(3.50\text{eV}) > E_{ae1}(2.14\text{eV}) > E_{ae2}(3.0\text{eV}) \quad (\text{XII})$$

【0049】実施例14

実施例11と同様に基板の処理を行った後、第1ホール注入輸送層として銅フタロシアニン（CuPc）（HTL18）を10<sup>-6</sup> torrの真空中でアルミナるつぼを加熱することにより200 Å蒸着した。さらに、第2ホール注入輸送層としてHTL1を150 Å、第3ホール

※ 子親和力は2.5 eVと見積もられ、請求項1記載の関係式を満足する。

※ 注入輸送層ETL29を250 Å蒸着し、最後に10：1の原子比のMgAg電極を2000 Å蒸着した。このようにして作成したEL素子は電圧印加直後、30 mA/cm<sup>2</sup>の電流密度において、駆動電圧7.6 V、発光輝度510 cd/m<sup>2</sup>、を示した。その後、60分経過後610 cd/m<sup>2</sup>、10時間経過後でも420 cd/m<sup>2</sup>の高輝度を維持した。このとき、第3電子注入輸送層の電子親和力は2.14 eV、第2電子注入輸送層の電子親和力は2.50 eV、第1電子注入輸送層の電子親和力は3.0 eV、陰極の仕事関数は3.50 eVであり、請求項1記載の関係式を満足する。

★ L18）を200 Å、第2ホール注入輸送層としてHTL1を150 Å、第3ホール注入輸送層HTL2を150 Å、発光層EML1を150 Å、第2電子注入輸送層ETL1を200 Å、第1電子注入輸送層ETL29を300 Å蒸着し、最後にMgAg合金電極を形成した。このようにして作成したEL素子は電圧印加直後、30 mA/cm<sup>2</sup>の電流密度において、駆動電圧6.4 V、発光輝度530 cd/m<sup>2</sup>、を示した。その後、60分経過後560 cd/m<sup>2</sup>、10時間経過後でも460 cd/m<sup>2</sup>の高輝度を維持した。この素子において、第2電子注入輸送層の電子親和力は2.14 eV、第1電子注入輸送層の電子親和力は3.0 eV、陰極の仕事関数は3.5 eVであり、請求項1記載の関係式を満足する。

☆ 化ポテンシャルは5.32 eVであり、請求項2記載の関係式を満足する。

◆ られず耐久性に劣る結果であった。さらに、実施例13においては475 nmを中心とした青色のEL発光であったが、積層順を逆にした場合は、第2電子注入輸送層からのEL発光も観察され、515 nmを中心とした緑色発光であった。この素子において、第1電子注入輸送層の電子親和力は2.14 eV、第2電子注入輸送層の電子親和力は3.0 eV、陰極の仕事関数は3.5 eVであり、請求項1記載の関係式を満足しない。

注入輸送層としてHTL2を150 Å蒸着した。次に、発光層材料EML1を150 Å蒸着した。第3電子注入輸送層ETL1を150 Å、第2電子注入輸送層ETL6を150 Å、さらに第1電子注入輸送層ETL29を250 Å蒸着し、最後に10：1の原子比のMgAg電極を2000 Å蒸着した。このようにして作成したEL

素子は電圧印加直後、 $30\text{ mA/cm}^2$ の電流密度において、駆動電圧 $7.1\text{ V}$ 、発光輝度 $523\text{ cd/m}^2$ を示した。その後、 $10$ 時間経過後でも $480\text{ cd/m}^2$ の高輝度を維持した。この場合、第3電子注入輸送層の\*

\*電子親和力は $2.14\text{ eV}$ 、第2電子注入輸送層の電子親和力は $3.0\text{ eV}$ 、陰極の仕事関数は $3.50\text{ eV}$ であり、請求項1記載の関係式を満足する。

$$I_{pc}(3.50\text{ eV}) > E_{ae1}(3.0\text{ eV}) > E_{ae2}(2.50\text{ eV}) > E_{ae3}(2.14\text{ eV}) \quad (\text{XIII})$$

また、第1ホール注入輸送層のイオン化ポテンシャルは $4.97\text{ eV}$ 、第2ホール注入輸送層のイオン化ポテンシャルは $5.08\text{ eV}$ 、第3ホール注入輸送層のイオン\*

※化ポテンシャルは $5.32\text{ eV}$ であり、請求項2記載の関係式を満足する。

$$I_{pa}(4.53\text{ eV}) < I_{ph1}(4.97\text{ eV}) < I_{ph2}(5.08\text{ eV}) < I_{ph3}(5.32\text{ eV}) \quad (\text{XIV})$$

【0050】実施例15～22

★は請求項1記載の関係式を満足する。

実施例1と同様にEL素子の作成を行った。以下の表8に層構成材料及び耐久特性について示す。なお、これらの素子は、陰極と第1及び第2電子注入輸送層との間に★

【0051】

【表8】

実施例	HTL	EML	ETL		0時間 ( $\text{cd/m}^2$ )	1時間 ( $\text{cd/m}^2$ )	10時間 ( $\text{cd/m}^2$ )
			第2層	第1層			
15	HTL1	EML1	ETL2	ETL29	670	630	360
16	HTL1	EML1	ETL11	ETL29	494	350	150
17	HTL1	EML1	ETL13	ETL29	680	620	420
18	HTL1	EML1	ETL12	ETL29	790	680	310
19	HTL1	EML1	ETL7	ETL29	78	113	145
20	HTL1	EML1	ETL5	ETL29	115	201	134
21	HTL1	EML2	ETL5	ETL29	460	430	280
22	HTL1	EML1	ETL9	ETL29	60	80	89

【0052】

【発明の効果】本発明の有機薄膜EL素子は、電界印加により発光層に注入された荷電キャリア（電子とホール）の再結合により電気エネルギーを直接光エネルギーに変換でき、従来の白熱灯、蛍光灯、あるいは無機化合物のEL等と異なり、また無機化合物の発光ダイオードでは実現困難であった青色発光の実現を可能にしたものであり、有機薄膜EL素子において発光層と電極間のホール注入輸送層と電子注入輸送層の両方もしくは何れかを複数層とすることにより、耐久性の向上を図ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる有機薄膜EL素子の模式断面図である。

【図2】本発明に係わる他の有機薄膜EL素子の模式断面図である。

【図3】本発明に係わる更に他の有機薄膜EL素子の模式断面図である。

【符号の説明】

m・・・複数層のホール注入輸送層の陽極側からの順番を示す整数。

n・・・複数層の電子注入輸送層の陰極側からの順番を示す整数。

(41)

特開平6-314594

フロントページの続き

(72)発明者 左近 洋太  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

Partial Translation of JP 6-314594 A

...omitted...

[0045] Inventive Example 11 (A case where an electron  
5 injection transport layer is formed of three layers)

An ITO (indium-tin oxide: sheet resistance 200/ $\square$ ) substrate was subjected to ultrasonic cleaning with, sequentially, a neutral detergent, acetone and isopropyl alcohol. The ITO substrate was then dipped in boiled isopropyl alcohol for five  
10 minutes and was then dried by heating. A hole injection transport layer material HTL1 was vapor-deposited to 400 Å by heating an aluminum crucible under a vacuum of  $10^{-6}$  torr. Then, a light emitting layer material EML1 was vapor-deposited to 150 Å. Next, a third electron injection transport layer ETL1  
15 was vapor-deposited to 150 Å, a second electron injection transport layer ETL6 to 150 Å, a first electron injection transport layer ETL29 to 250 Å, and lastly an MgAg electrode at an atomic ratio of 10 : 1 to 2000 Å. An EL device thus manufactured exhibited a drive voltage of 7.6 V and an emission  
20 luminance of 510 cd/m<sup>2</sup> at a current density of 30 mA/cm<sup>2</sup> immediately after voltage was applied thereto. Then, after 60 minutes, the EL device maintained a high emission luminance of 610 cd/m<sup>2</sup>, and even after 10 hours it still maintained as high an emission luminance as 420 cd/m<sup>2</sup>. At that time, the third  
25 electron injection transport layer had an electron affinity

of 2.14 eV; the second electron injection transport layer, 2.50 eV; the first electron injection transport layer, 3.0 eV; and a cathode had a work function of 3.50 eV, which satisfy a relation as recited in claim 1:

5            $I_{pc}(3.50 \text{ eV}) > E_{ae1}(3.0 \text{ eV}) > E_{ae2}(2.50 \text{ eV}) > E_{ae3}(2.14 \text{ eV})$  (IX)

[0046] Inventive Example 12

An EL device was fabricated similarly to Inventive Example 11 except that 200 Å of copper phthalocyanine (CuPc) (HTL18) was employed for a first hole injection transport layer, while 200 Å of HTL1 was employed for a second hole injection transport layer. The EL device thus fabricated exhibited a drive voltage of 6.6 V and an emission luminance of 490 cd/m<sup>2</sup> at a current density of 30 mA/cm<sup>2</sup> immediately after voltage was applied thereto. After that, the EL device still maintained as high a luminance as not less than 400 cd/m<sup>2</sup> even after 10 hours. In that case, the introduction of copper phthalocyanine accomplished a decreased drive voltage as compared with Inventive Example 11.

20 [0047] Inventive Example 13

After a substrate was cleaned similarly to Inventive Example 11, copper phthalocyanine (CuPc) (HTL18) was vapor-deposited to 200 Å as a first hole injection transport layer; HTL1 to 150 Å as a second hole injection transport layer; a third hole injection transport layer HTL2 to 150 Å; a light

emitting layer EML1 to 150 Å; a second electron injection transport layer ETL1 to 200 Å; and a first electron injection transport layer ETL29 to 300 Å, and lastly an MgAg alloy electrode was formed. The EL device thus fabricated exhibited  
 5 a drive voltage of 6.4 V and an emission luminance of 530 cd/m<sup>2</sup> at a current density of 30 mA/cm<sup>2</sup> immediately after voltage was applied thereto. Then after 60 minutes, the EL device maintained a high luminance of 560 cd/m<sup>2</sup>, and even after 10 hours, the EL device still maintained a high luminance of 460 cd/m<sup>2</sup>.

10 In this device, the second electron injection transport layer had an electron affinity of 2.14 eV; the first electron injection transport layer, 3.0 eV; and a cathode had a work function of 3.5 eV, which satisfy a relation as recited in claim 1:

15 
$$I_{pc}(3.50 \text{ eV}) > E_{ae1}(3.0 \text{ eV}) > E_{ae2}(2.14 \text{ eV}) \quad (X)$$

Further, the first hole injection transport layer had an ionization potential of 4.97 eV; the second hole injection transport layer, 5.08 eV; the third hole injection transport layer, 5.32 eV, which satisfy a relation as recited in claim

20 2:

$$I_{pa}(4.53 \text{ eV}) < I_{ph1}(4.97 \text{ eV}) < I_{ph2}(5.08 \text{ eV}) < I_{ph3}(5.32 \text{ eV}) \quad (XI)$$

[0048] Comparative Example 3

An EL device was fabricated similarly to Inventive  
 25 Example 13. However, ETL1 (200 Å) was used for a first electron

injection transport layer, and ETL29 (300 Å) was used for a second electron injection transport layer, with the order to stack the layers changed. The EL device thus fabricated exhibited a drive voltage of 8.4 V and an emission luminance of 517 cd/m<sup>2</sup> at a current density of 30 mA/cm<sup>2</sup> immediately after voltage was applied thereto; however, it only achieved an emission luminance of not more than 100 cd/m<sup>2</sup> even after 10 hours, which result showed poor durability of the device. In addition, although the EL device of Inventive Example 13 emitted 475 nm-based blue EL light, the EL device, in which layers are stacked oppositely to Inventive Example 13, emitted 515 nm-based green light, and the EL emission from the second electron injection transport layer was also observed. In this EL device, the first electron injection transport layer had an electron affinity of 2.14 eV; the second electron injection transport layer, 3.0 eV; and the cathode had a work function of 3.5 eV, which do not satisfy a relation as recited in claim 1:

$$I_{pc}(3.50 \text{ eV}) > E_{ae1}(2.14 \text{ eV}) > E_{ae2}(3.0 \text{ eV}) \quad (\text{XII})$$

[0049] Inventive Example 14

After a substrate was processed similarly to Inventive Example 11, copper phthalocyanine (CuPc) (HTL18) was vapor-deposited to 200 Å as a first hole injection transport layer by heating an aluminum crucible under a vacuum of 10<sup>-6</sup> torr. Further, HTL1 was vapor-deposited to 150 Å as a second hole injection transport layer, and HTL2 was vapor-deposited



to 150 Å as a third hole injection transport layer. Then, a light emitting layer material EML1 was vapor-deposited to 150 Å. A third electron injection transport layer ETL1 was vapor-deposited to 150 Å, a second electron injection transport layer ETL6 to 150 Å, further a first electron injection transport layer ETL29 to 250 Å, and lastly an MgAg electrode at an atomic ratio of 10 : 1 was vapor-deposited to 2000 Å. The EL device thus fabricated exhibited a drive voltage of 7.1 V and an emission luminance of 523 cd/m<sup>2</sup> at a current density of 30 mA/cm<sup>2</sup> immediately after voltage was applied thereto. Then even after 10 hours, the EL device maintained a high luminance of 480 cd/m<sup>2</sup>. In this case, a third electron injection transport layer had an electron affinity of 2.14 eV, a second electron injection transport layer, 3.0 eV; and a cathode had a work function of 3.50 eV, which satisfy a relation as recited in claim 1:

$$I_{pc}(3.50 \text{ eV}) > E_{ae1}(3.0 \text{ eV}) > E_{ae2}(2.50 \text{ eV}) > E_{ae3}(2.14 \text{ eV}) \quad (\text{XIII})$$

Further, the first hole injection transport layer had an ionization potential of 4.97 eV; the second hole injection transport layer, 5.08 eV; and the third hole injection transport layer, 5.32 eV, which satisfy a relation as recited in claim 2:

$$I_{pa}(4.53 \text{ eV}) < I_{ph1}(4.97 \text{ eV}) < I_{ph2}(5.08 \text{ eV}) < I_{ph3}(5.32 \text{ eV}) \quad (\text{XIV})$$